



# TREBALL FINAL DE MÀSTER



ESCOLA  
POLITÈCNICA SUPERIOR  
UNIVERSITAT DE LLEIDA  
INSPIRING THE FUTURE

**Estudiant:** Desideri Regany Vendrell

**Titulació:** Màster en Enginyeria Industrial

**Títol de Treball Final de Màster:** Anàlisi teòric de l'efecte de polarització de l'aigua per a la producció d'hidrogen

**Director/a:** Jérôme Barrau, Joan Ignasi Rosell

Presentació

Mes: Octubre

Any: 2020

## ÍNDEX

1.	Introducció .....	5
2.	Estructura i metodologia.....	7
3.	Estat de la situació.....	7
4.	Estat de l'art .....	11
4.1.	Principals tecnologies d'electròlisi .....	12
4.2.	Comparativa entre electròlisi alcalina i PEM .....	15
4.3.	Ruptura dielèctrica per a reformat d'hidrocarburs.....	17
4.3.1.	Processos de reformat catalític.....	17
4.3.2.	Procés de Kvæmer - no catalític.....	19
5.	Aplicació al mercat .....	21
5.1.	Oportunitats per a l'hidrogen .....	21
5.1.1.	Transport .....	21
5.1.2.	Edificis.....	23
5.1.3.	Xarxa elèctrica .....	23
6.	Estratègies de l'hidrogen.....	24
6.1.	Context europeu .....	24
6.2.	Context nacional.....	24
7.	Propietats físiques i químiques de l'hidrogen .....	25
8.	Aspectes de seguretat de l'hidrogen.....	25
8.1.	Propietats avantatjoses.....	26
8.2.	Propietats desavantatjoses .....	26
9.	Normalització i aspectes legals .....	28
9.1.	Iniciatives, reglamentació i normalització.....	28
9.2.	Legislació en el transport per mitjà de gasoducte a Espanya .....	29
10.	Termodinàmica de la reacció de descomposició de l'aigua.....	30
11.	Estructura i espectre d'absorció de l'aigua .....	34
12.	Potencial intramolecular .....	38
12.1.	Desenvolupament teòric.....	38
12.2.	Anàlisi en mode normal.....	43
12.3.	Implicacions del model molecular.....	46
13.	Dipol elèctric .....	48
13.1.	Dipol induït.....	48
13.2.	Dipol permanent .....	49
14.	Font d'excitació externa.....	51
14.1.	Permitivitat relativa.....	51



14.2.	Capacitància d'un condensador de plaques paral·leles .....	52
14.3.	Camp elèctric dins del condensador .....	53
14.4.	Força d'interacció elèctrica .....	54
15.	Anàlisi de la dinàmica del sistema.....	56
15.1.	Modelat en el domini del temps .....	56
15.1.1.	Sistema EDO .....	56
15.1.2.	Condicions Inicials .....	57
15.1.3.	Solució en el domini temporal .....	58
15.2.	Modelat en el domini de la freqüència .....	59
15.2.1.	Identificació del sistema.....	59
15.2.2.	Resposta en el domini de la freqüència .....	61
16.	Voltatge mínim de ruptura dielèctrica de l'aigua .....	64
16.1.	Voltatge mínim de ruptura per polarització.....	64
16.2.	Rigidesa dielèctrica experimental .....	64
17.	Mecanismes de ruptura dielèctrica.....	67
17.1.	Ruptura dielèctrica: formació de plasma .....	67
17.1.1.	Fenòmens de plasma i descàrrega .....	67
17.1.2.	Definició i classificació de plasma .....	69
17.1.3.	Cinètica del plasma en els processos químics .....	69
17.2.	Fonts de plasma utilitzades en la producció d'hidrogen.....	69
17.2.1.	Descàrrega de corona .....	70
17.2.2.	Descàrrega de barrera dielèctrica .....	70
17.2.3.	Arc de lliscament .....	70
18.	Requeriments constructius condensador .....	71
19.	Conclusions .....	73
20.	Agraïments .....	74
21.	Referències.....	75
22.	Annex. Rutina desenvolupada en MATLAB.....	80
22.1.	Potencial intramolecular (Figura 10- Figura 12, Figura 19).....	80
22.2.	Solució en el domini temporal (Figura 20).....	81
22.3.	Solució en el domini temporal (Figura 21- Figura 24).....	82
22.4.	Resposta en el domini de la freqüència (Figura 25).....	84
22.5.	Resposta en el domini de la freqüència (Figura 26).....	85
22.6.	Voltatge mínim de ruptura per polarització (Figura 27) .....	86
22.7.	Funcions internes .....	87
22.7.1.	"Model H2O":.....	87



22.7.2.	“Força interna “:	87
22.7.3.	“Força externa”:	88

## 1. Introducció

Les noves tecnologies d'emmagatzematge d'energia es convertiran en elements fonamentals dels sistemes elèctrics del futur basats en energies renovables. Donat que les energies renovables són intrínsecament variables, per basar-hi un sistema elèctric es requereix d'emmagatzematge d'energia a gran escala o un sistema híbrid per tal d'acomodar els canvis diaris i estacionals. L'hidrogen d'origen renovable és un vector energètic que permet aportar la flexibilitat requerida per a la integració d'aquestes fonts d'energia. Alhora, l'hidrogen permet la integració sectorial i l'emmagatzematge energètic a gran escala, contribuint a més a la descarbonització d'aquells sectors en els quals l'electrificació no és una solució viable.

Respecte a l'àmbit europeu, la UE ha donat suport a la recerca i la innovació en matèria d'hidrogen durant molts anys, començant per els projectes de col·laboració tradicionals com HyFLEET i, posteriorment, a través de l'associació públic-privada "Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking". Recentment, amb la publicació de l'Estratègia Europea de l'Hidrogen, es delinearà passos concrets que la UE pot prendre per donar suport a tots els aspectes de la cadena de valor de l'hidrogen. Respecte a la generació, són necessaris més esforços de recerca i innovació en l'àmbit de la generació d'hidrogen. Per això es preveu inversions per a la implementació d'electrolitzadors a major escala, més eficients i rentables en el rang dels gigawatts que, conjuntament amb la capacitat de fabricació en massa i l'ús de nous materials es pugui disminuir el cost de la tecnologia. Aquest punt és clau per tal d'afavorir la rendibilitat d'aquesta tecnologia i aconseguir l'esperada implantació des d'ara fins al 2024 d'almenys 6 GW d'electrolitzadors d'hidrogen d'origen renovable a la UE.

Hi ha factors externs que poden influir en la disminució del cost mitjà unitari d'un producte malgrat augmenti l'escala de la producció. Un d'aquests factors és el cost de les matèries primeres donant evidència en el desglossament del cost dels components de l'electrolitzador del tipus d'intercanvi de protons segons una producció anual de 1.000 i 500.000 unitats (Figura 1).

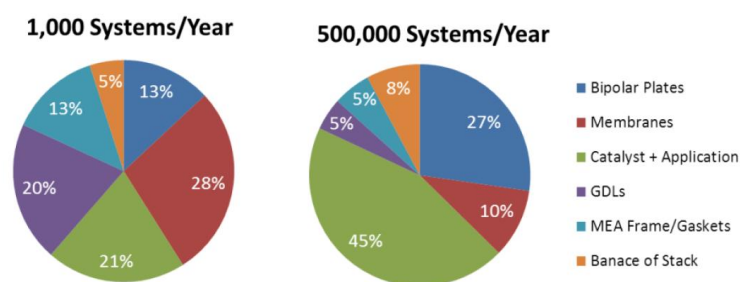


Figura 1. Desglossament del cost percentual dels components de la pila de combustible segons la producció anual de 1.000 i 500.000 unitats [58].

Es pot observar com la contribució al cost total d'alguns components és més sensible que d'altres segons al volum de producció. Mentre que el cost de la membrana, la capa de difusió de gas, el marc d'assemblatge perimetral i el elements auxiliars del sistema són més sensibles al volum de producció, el catalitzador i plaques bipolars es mantenen més invariants [58]. Això es deu a que el cost d'aquests dos últims components està dominat pels costos dels materials bàsics de platí i acer inoxidable segons el catalitzador i les plaques bipolars, respectivament.

Per evitar fer ús de metalls nobles com el platí, en el present treball es fa un anàlisi dels requisits necessaris per al fenomen de polarització de la molècula d'aigua en formar hidrogen i oxigen amb l'objectiu d'evitar l'ús de materials cars en els elèctrodes.

En el fenomen de polarització els únics requisits del material utilitzat en els elèctrodes són una bona conductivitat elèctrica i resistència a la corrosió. Davant aquestes sol·licitacions, l'acer inoxidable pot resultar un bon candidat. Pel que respecta al preu, aquest és més econòmic que el níquel utilitzat en els electrolitzadors alcalins o el platí en els de membrana polimèrica.

D'altra banda, l'ús d'elèctrodes d'alta resistència mecànica i química com l'acer inoxidable garanteixen menys problemes en condicions d'operació d'alta temperatura en centrals de concentració solar d'aproximadament 800 °C. A mesura que augmenta la temperatura externa del sistema, es produeix una transferència de calor que contribueix en el procés de dissociació. Conseqüentment, a major temperatura disminuirà la demanda d'electricitat per a dur a terme la reacció.

Donant que la generació d'energia elèctrica porta associada una eficiència de com a màxim el 40% respecte l'energia solar incident, en un sistema de concentració solar l'aportació tèrmica directa garanteix un increment de l'eficiència energètica en la producció d'hidrogen.

D'altra banda, l'inconvenient principal del fenomen de polarització és que la molècula d'aigua es interacciona elèctricament amb el dipol elèctric dissociant en els seus àtoms respectius en tot l'espai interelectròdic de manera que caldria separar l'hidrogen de l'oxigen per a poder-lo emmagatzemar de manera segura. Tot i que aquest no és un procés senzill, es consideren dues alternatives principals per realitzar-ho.

El primer es mitjançant centrifugadores de gas les quals posen en rotació una mostra per separar mitjançant la força centrífuga els components segons la seva densitat (1g/mol per l'hidrogen i 16 g/mol per l'oxigen). El segon mètode és disminuint la temperatura de la mescla a la de líquefacció completa de l'oxigen (-194 °C) per obtenir-lo en fase líquida i ser extret de l'hidrogen gasós. Aquest és un procés tecnològicament factible donant que s'utilitza per a la producció de nitrogen líquid el qual requereix d'una temperatura molt similar (-196 °C).

L'efecte de ruptura per polarització progressiva de la molècula d'aigua es basa en aplicar un camp elèctric suficient per trencar l'enllaç de l'hidrogen amb l'oxigen per mitjà de la interacció elèctrica amb el dipol elèctric format per la molècula.

La principal característica d'aquesta reacció és que no es produeix per catàlisi en la superfície del elèctrode, sinó que esdevé en tot l'espai interelectròdic ja que es basa en la interacció elèctrica de les carregues de la molècula amb el camp elèctric imposat.

En estat d'equilibri, les molècules d'aigua són orientades aleatòriament però, quan s'aplica un camp elèctric, aquestes s'alineen d'acord al seu moment dipolar. Aquesta propietat química de la molècula d'aigua es deguda a la distribució espacial diferenciada entre densitat de càrrega negativa i positiva associada als àtoms d'oxigen i hidrogen, respectivament.

## 2. Estructura i metodologia

En primer lloc es descriu l'estat de la situació actual de les tecnologies d'hidrogen i el seu paper en la transició energètica. Donat que el projecte estudia un procés de generació d'hidrogen, es compara l'estat del art de les dues principals tecnologies de producció d'hidrogen per electròlisi. Addicionalment, es presenten dos processos comercials de reformat d'hidrocarburs per a la generació d'hidrogen que tenen a veure amb la ruptura dielèctrica de l'aigua en aplicar un camp elèctric d'alt voltatge.

Seguidament, donat el gran potencial d'aplicació de les tecnologies d'hidrogen, s'assenyala les principals aplicacions en el mercat energètic així com les estratègies per al seu desplegament segons el context nacional i europeu.

Donat que l'hidrogen és un element poc habitual en l'actualitat, es fa un recull de les particularitats que té com a combustible posant èmfasi en els aspectes de seguretat així com la reglamentació i normalització existent per a instal·lacions d'aquest gas.

Per a introduir el tema de descomposició de l'aigua, primerament es presenta la reacció i es caracteritza els paràmetres termodinàmics que hi intervenen. Donat que interessa el moviment d'estirament de l'enllaç covalent, es busquen els paràmetres que en defineixen la corba de potencial energètic. Per a fer-ho, s'analitza l'espectre d'absorció de l'aigua que determina les freqüències naturals associades a cadascun dels graus de llibertat de la molècula.

Una vegada obtinguda la corba d'energia potencial de l'enllaç entre l'hidrogen i l'oxigen, es valida comparant si la freqüència natural d'oscil·lació obtinguda correspon amb el mode vibracional associat al enllaç segons dades experimentals de bibliografia. Llavors, a partir de la corba d'energia es dedueix la força d'enllaç la qual permet simular el moviment vibracional de l'enllaç davant una senyal elèctrica externa.

El model obtingut permet estudiar la dinàmica de l'enllaç en el domini del temps i de la freqüència per tal d'estudiar sota quines condicions externes la taxa d'absorció energètica és màxima. L'objectiu és doncs definir les condicions externes que afavoreixen la ruptura de l'enllaç per tal de determinar el requisits del camp elèctric a aplicar per tal de dissociar la molècula mitjançant l'efecte de polarització.

Els resultats de camp elèctric requerit es comparen amb estudis on s'aplica alt voltatge en l'aigua i s'observa que en valors de camp elèctric inferiors al requerit es produeix un mecanisme de ruptura dielèctrica de l'aigua.

Donat que aquesta ruptura dielèctrica ve determinada per la formació d'un canal plasmàtic interelectròdic, s'estudia les particularitats d'aquest procés de ruptura així com diferents configuracions d'elèctrodes per definir quina configuració retarda més la seva aparició.

Una d'elles és la configuració d'elèctrodes amb barrera dielèctrica la qual impossibilita el flux directe d'electrons des dels elèctrodes a l'aigua portant a una proposta constructiva del condensador per aplicar el camp elèctric.

## 3. Estat de la situació

Després de quatre anys de negociacions, el 12 de desembre de 2015 es va adoptar, en la COP21, l'Acord de París. Es tracta d'un Acord global de canvi climàtic, de caràcter jurídicament vinculant,

pel qual tots els països es van comprometre a participar en les reduccions globals de gasos d'efecte d'hivernacle. Té com a objectiu evitar que l'increment de la temperatura mitjana global del planeta superi els 2 °C respecte als nivells preindustrials i busca, a més, promoure esforços addicionals que facin possible que l'escalfament global no superi els 1,5 °C [1].

Per tal d'aconseguir-ho, serà necessària una profunda transformació per a reduir les emissions en tots els sectors del sistema energètic mundial. En aquest sentit, les energies renovables són l'objectiu dels esforços per a la mitigació del canvi climàtic a llarg termini, les quals hauran de satisfer com a mínim entre el 55% i el 75% de les necessitats energètiques per a l'any 2050. Aquestes, juntament amb la millora de l'eficiència energètica poden proporcionar més del 90% dels objectius de reducció de les emissions de CO<sub>2</sub> relacionades amb l'energia [2].

Actualment, el 38% de les emissions mundials procedeixen del sector de l'energia (Figura 2). No obstant això, un terç de les emissions mundials procedeixen del sector industrial i transport de mercaderies per als quals, actualment, no existeix una alternativa econòmica als combustibles fòssils [3].

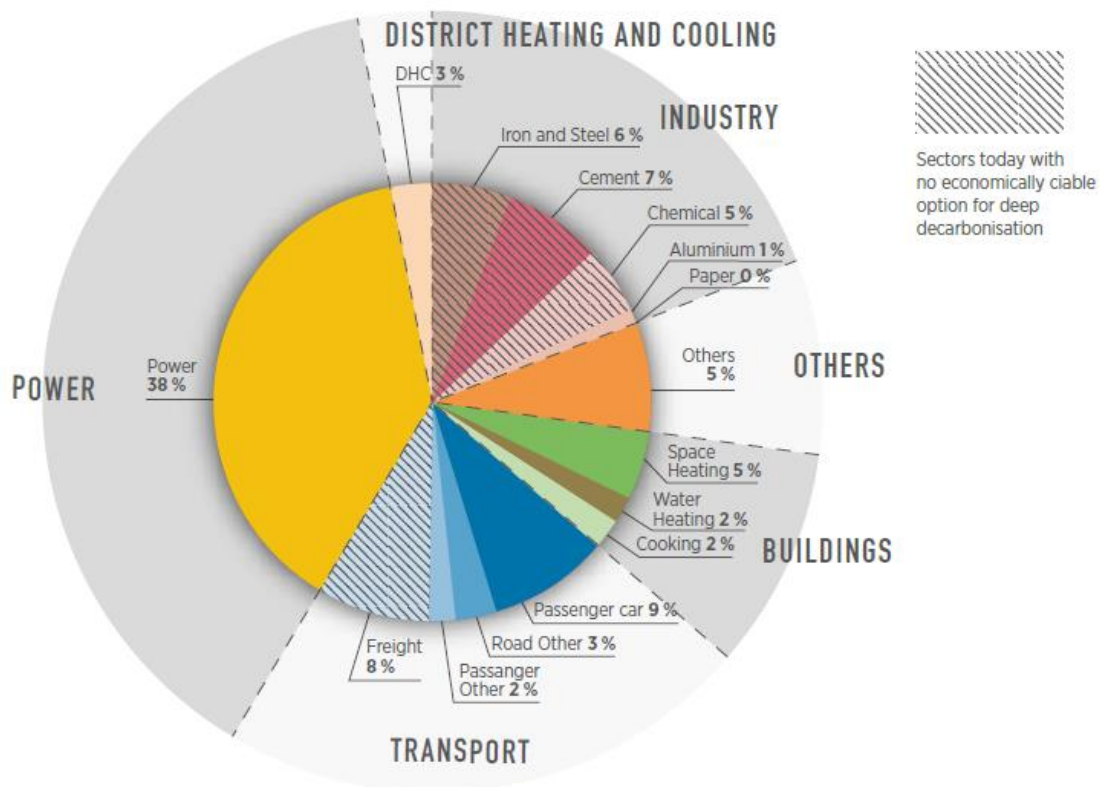


Figura 2. Desglossament de les emissions mundials de CO<sub>2</sub> relacionades amb l'energia per sectors en 2015 [7].

Les fonts d'energia renovable com la fotovoltaica, l'eòlica, la biomassa, la hidroelèctrica i la geotèrmica poden proporcionar electricitat neta i sostenible. No obstant això, les fonts d'energia renovable són intrínsecament variables, requerint emmagatzematge d'energia a gran escala o un sistema híbrid per a acomodar els canvis diaris i estacionals. Aconseguir una major gestió d'aquesta energia és crucial perquè hi hagi major penetració de les energies renovables en el sistema elèctric i en el consum final d'energia. Una solució per aportar flexibilitat i estabilitat a aquest subministrament elèctric és consumint l'energia elèctrica excedentària mitjançant l'electròlisi de l'aigua per a la transformació en energia en hidrogen. Donat que en aquest procés



de producció d'hidrogen només s'allibera oxigen a l'ambient es considera un procés lliure d'emissions contaminants i és conegut com a hidrogen verd.

L'hidrogen resultant s'emmagatzema per a la seva posterior utilització en l'estació de proveïment d'hidrogen o per a produir electricitat durant els moments de baixa producció d'energia o de demanda màxima. Aquesta transformació es pot realitzar mitjançant una turbina de gas o un motor de combustió interna d'hidrogen acoblats a un alternador, o bé, a través d'una pila de combustible. Donat que la pila de combustible és el dispositiu que permet una major eficiència i densitat energètica, actualment és la tecnologia emprada per a proporcionar l'energia elèctrica en els vehicles d'hidrogen.

El diagrama de la Figura 3 mostra diversos escenaris per a la producció i ús d'hidrogen renovable per a facilitar l'acoblament entre sectors energètics i les xarxes de distribució i transport de l'energia.

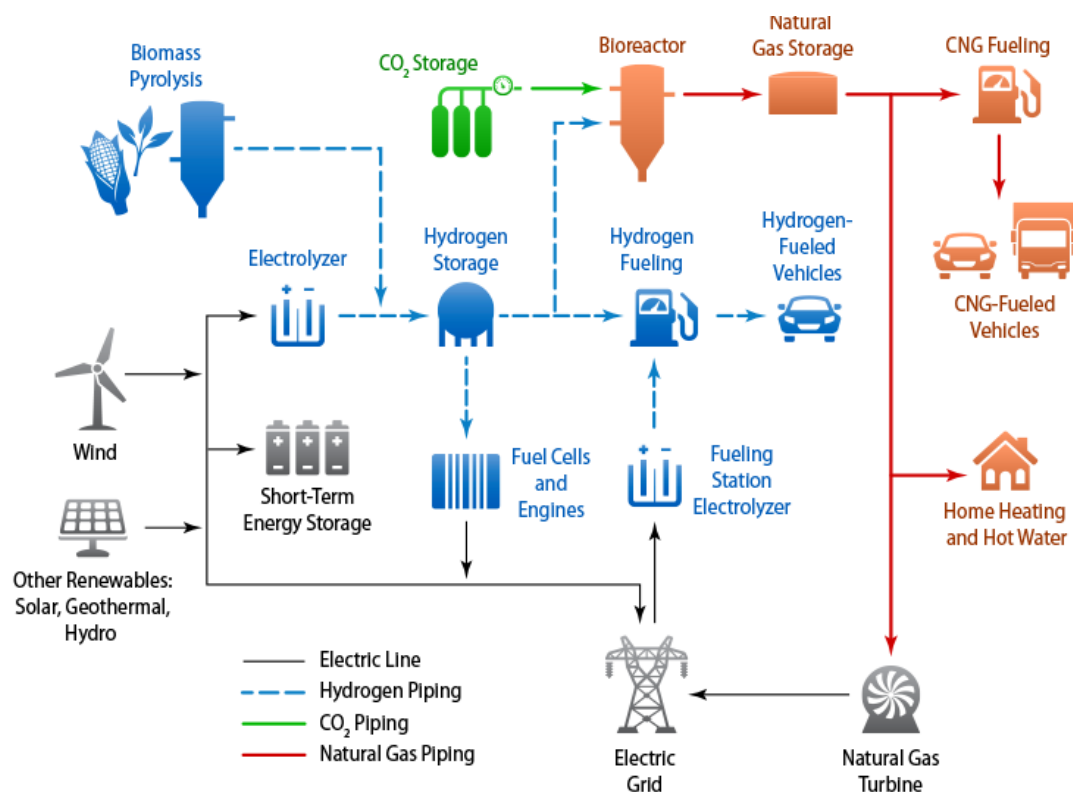


Figura 3. Diagrama d'acoblament per mitjà de l'hidrogen entre electricitat, indústria, transport i sector residencial [11].

L'hidrogen permet la integració de les renovables a gran escala per mitjà de la injecció a xarxa de gas o bé per mitjà de l'emmagatzematge d'excedent energètic per a una posterior generació d'electricitat. El seu ús permet la distribució d'energia a través de diferents sectors i regions a més d'afavorir la flexibilitat i dependència exterior del sistema energètic.

La seva implementació permet reduir emissions locals, tant de CO<sub>2</sub> com de NO<sub>x</sub> sent clau per als següents sectors difícils d'electrificar:

**- Transport:** Els vehicles elèctrics de pila de combustible poden superar algunes de les limitacions actuals de les bateries (pes, autonomia de conducció i temps de proveïment de carburant) en

els segments del transport pesat. En aquest sector, els vehicles de major implicació són els de carretera de llarg abast i alta taxa d'utilització com a autobusos, camions, trens i vehicles utilitaris com les carretilles elevadores.

- **Indústria:** L'hidrogen procedent d'energies renovables podria substituir a l'hidrogen obtingut de combustibles fòssils (48% produït mitjançant reformat amb vapor d'aigua [4]) utilitzat en el sector de la refinaria, el químic (exemple: producció d'amoníac, polímers o resines), el metal·lúrgic (ferro i acer) i altres sectors industrials (exemple: producció de semiconductors o vidre).

- **Calor residencial:** És possible reduir les emissions injectant hidrogen verd en les xarxes de gas natural existents. A causa de les especificacions dels components de la xarxa, aquest ús està en fase de recerca i desenvolupament, l'objectiu de la qual és determinar el percentatge màxim admès. També està en recerca el procés de Sabatier per a generar metà i aigua a partir d'hidrogen renovable i CO<sub>2</sub> capturat. Aquest gas de síntesi permet alimentar de nou a la xarxa de gas amb una petjada neutra en carboni.

- **Energia elèctrica:** L'hidrogen té el potencial necessari per a la integració de fonts d'energia renovables als requeriments de gestió de la xarxa elèctrica. Això es deu al comportament intermitent difícilment gestionable dels recursos renovables. En aquest sentit, l'ús d'electrolitzadors per a la producció d'hidrogen permet ajustar el consum elèctric a aquesta generació on l'hidrogen actua com un vector energètic proporcionant el seu emmagatzematge. Així doncs, l'hidrogen pot servir de càrrega flexible per a la desvinculació de la xarxa absorbint els excedents d'energia durant llargs períodes de temps i permetre fins i tot l'emmagatzematge estacional en la pròpia xarxa de gas o en caveres naturals. El seu ús possibilita el flux d'energia procedent de regions amb una generació abundant i barata fins a regions amb major demanda i uns costos més elevats de generació d'energia.

Respecte al transport d'hidrogen a llarga distància, en lloc d'emmagatzemar-lo en estat líquid o gasós a pressió, s'està treballant amb els portadors d'hidrogen orgànic líquid o l'amoníac. No obstant això, la via més econòmica per a transportar hidrogen en grans volums actualment és per mitjà de gasoductes. En aquesta línia s'està treballant per a injectar hidrogen a les xarxes actuals de gas, el volum d'instal·lacions del qual permet que s'incrementi ràpidament la distribució d'hidrogen i proporcioni les economies d'escala necessàries per a reduir el seu cost.

Amb una progressiva economia de l'hidrogen, es necessitarà un augment de la potència dels sistemes electrolítics. De fet, per a aprofitar els excedents de producció d'electricitat de baix cost i gran volum com l'eòlica o solar, es necessiten sistemes d'electròlisi de 10 a 100 vegades la grandària dels més grans d'avui dia [8].

En l'actualitat, per tal de què l'hidrogen sigui econòmicament competitiu, es necessita de reduccions significatives en dos punts clau de la seva cadena de valor. El primer és la reducció en els costos de capital de producció i distribució del gas; i el segon, la reducció del cost d'electricitat ja que el seu preu contribueix de manera directa al de l'hidrogen produït mitjançant electròlisi.

## 4. Estat de l'art

Per a la producció d'hidrogen d'origen renovable hi ha diferents tecnologies en el mercat i es poden classificar segons l'estat de maduresa i la font energètica utilitzada (Figura 4).

En primer lloc, les tecnologies en un estat de desenvolupament menys avançat són el divisió termoquímica de l'aigua i la fotocàtálisis que utilitzen la calor d'alta temperatura (500°- 2.000 °C) procedent de radiació solar per a provocar una sèrie de reaccions químiques que produeixen hidrogen.

Les tecnologies que utilitzen biomassa i biometà com a matèria primera són la gasificació supercrítica de l'aigua de la biomassa, la piròlisi i gasificació de la biomassa, la combinació de la fermentació fosca i la digestió anaeròbica [6]. Actualment la tecnologia més desenvolupada per a produir hidrogen a partir de biogàs és el reformat amb vapor d'aigua a causa de l'ús estès en la indústria química amb metà d'origen fòssil.

Respecte a les tecnologies que utilitzen electricitat com a vector energètic, la més establerta és l'electròlisi alcalina seguida dels electrolitzadors de membrana d'intercanvi de protons. Cal destacar que actualment els electrolitzadors d'òxid sòlid estan en fase de recerca i desenvolupament. Els principals avantatges són l'alta eficàcia, l'estabilitat a llarg termini, la flexibilitat de combustible i el cost relativament baix respecte a la tecnologia alcalina i PEM. El desavantatge més gran és l'alta temperatura operativa, la qual requereix de que el procés d'inici fins arribar a les condicions d'operació sigui més prolongat juntament amb possibles problemes de compatibilitat mecànica i química dels materials en les altes temperatures [5]. Aquesta tecnologia duu a terme l'electròlisi de vapor d'aigua sobreescalfat a 800 °C pel que resulta apropiada la seva utilització en centrals de concentració solar.

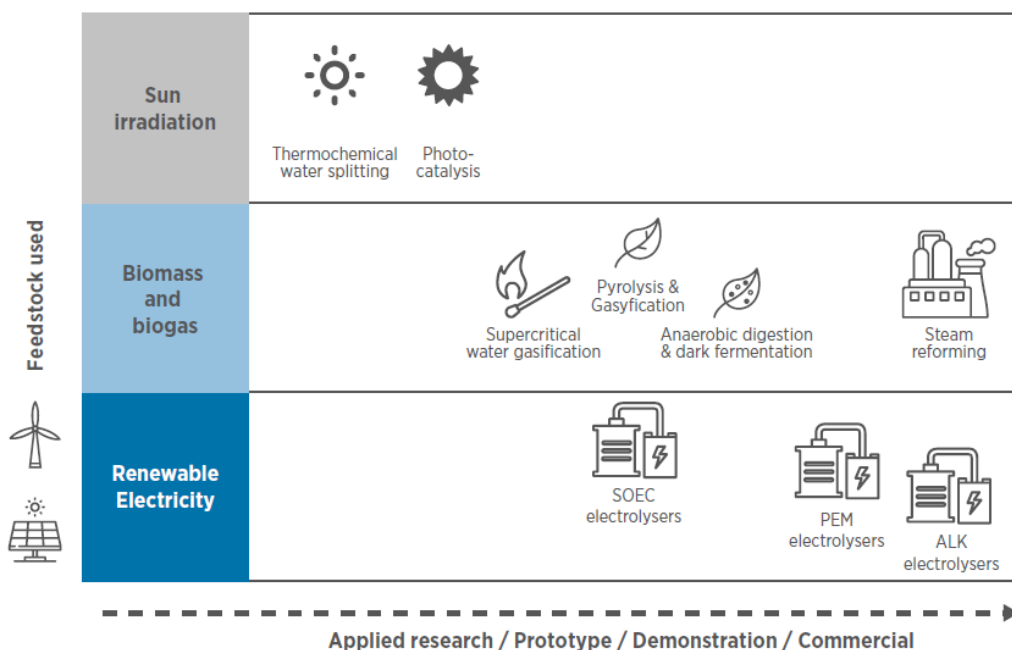


Figura 4. Tecnologies de producció d'hidrogen verd classificades segons l'estat de maduresa i la font d'energia primària. Nomenclatura: ALK: alkaline; PEM: proton exchange membrane; SOEC: solid oxide electrolyser cell [6].

#### 4.1. Principals tecnologies d'electròlisi

L'hidrogen es produeix per electròlisi en passar l'electricitat a través de dos elèctrodes en l'aigua. Com a resultat de l'intercanvi d'electrons, la molècula d'aigua es divideix i produeix oxigen en l'ànode (elèctrode positiu) i hidrogen en el càtode (elèctrode negatiu).

Avui dia existeixen tres tecnologies principals d'electròlisi: la electròlisi alcalina, la electròlisi per membrana d'intercanvi de protons (PEM) i les cèl·lules d'electròlisi d'òxids sòlids (SOEC).

L'electròlisi alcalina és una tecnologia madura i comercial que involucra una solució aquosa, típicament d'hidròxid de potassi (KOH) a causa de la seva alta conductivitat iònica. S'ha utilitzat des del decenni de 1920, en particular per a la producció d'hidrogen en les indústries dels fertilitzants i el clor. El rang de funcionament dels electrolitzadors alcalins va des d'una càrrega mínima del 10% fins a la plena capacitat de disseny. En el segle passat es van construir diversos electrolitzadors alcalins amb una capacitat de fins a 165 megawatts elèctrics (MWe) en països amb grans recursos hidroelèctrics (el Canadà, Egipte, l'Índia, Noruega i Zimbàbwe), encara que gairebé tots ells es van retirar del servei quan, en el decenni de 1970, es va posar en marxa la reforma del gas natural i el metà de vapor per a la producció d'hidrogen. L'electròlisi alcalina es caracteritza per uns costos de capital relativament baixos en comparació amb altres tecnologies d'electròlisi donant que es reemplaça els metalls nobles com el platí pel níquel.

El segon tipus d'electrolitzadors són els d'electròlit de polímer sòlid (SPE). La tecnologia més utilitzada d'aquesta mena d'electròlit són els electrolitzadors de membrana d'intercanvi de protons o PEM, per les seves sigles en anglès. En aquest sistema, tal com descriu el seu nom, l'electròlit és una membrana sòlida conductora de cations d'hidrogen. La membrana permet que els ions  $H^+$  es transfereixin des del costat de la membrana del càtode fins al costat de l'ànode, alhora que manté separats els gasos d'hidrogen i oxigen generats [14].

Els sistemes electrolitzadors PEM van ser introduïts per primera vegada en la dècada de 1960 per General Electric per a superar alguns dels inconvenients operatius dels electrolitzadors alcalins. Utilitzen aigua pura com a solució electrolítica, i així eviten la recuperació i el reciclatge de la solució electrolítica d'hidròxid de potassi que és necessària amb els electrolitzadors alcalins. Són relativament petits, la qual cosa els fa potencialment més atractius que els electrolitzadors alcalins en les zones urbanes denses. Són capaços de produir hidrogen altament comprimit per a la producció descentralitzada i l'emmagatzematge en estacions de subministrament (30-60 bar sense un compressor addicional i fins a 100-200 bar en alguns sistemes, en comparació amb 1-30 bar per als electrolitzadors alcalins) i ofereixen un funcionament flexible, inclosa la capacitat d'estabilització de la freqüència de la xarxa. El seu rang de funcionament pot anar des de la càrrega zero fins al 160% de la capacitat de disseny (per la qual cosa és possible sobrecarregar el electrolitzador durant algun temps, si la planta i l'electrònica de potència han estat dissenyades en conseqüència). No obstant, necessiten catalitzadors d'elèctrodes (platí, iridi) i materials de membrana costosos, i la seva vida útil és actualment més curta que la dels electrolitzadors alcalins. Els seus costos totals són actualment més alts que els dels electrolitzadors alcalins, i el seu ús està menys estès.

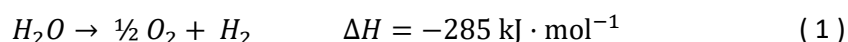
La pila de combustible de òxid sòlid (o SOFC, *solid oxide fuel cell*) és la tecnologia d'electròlisi menys desenvolupada. Encara no s'han comercialitzat tot i que algunes empreses individuals

estan tractant de portar la tecnologia al mercat. Aquesta tecnologia utilitza ceràmica com a electròlit i tenen baixos costos de material. Funcionen a altes temperatures i amb un alt grau d'eficiència. Pel fet que utilitzen vapor per a l'electròlisi, necessiten una font de calor a alta temperatura com seria el cas de centrals nuclears, sistemes solars tèrmics o sistemes de geotèrmia.

Adicionalment, si l'hidrogen produït s'utilitza per a la producció d'hidrocarburs sintètics mitjançant la síntesi de Fischer-Tropsch o la metanització, la calor residual d'aquests processos podria recuperar-se en escalfar aigua i realimentar de vapor a alta temperatura la pila de combustible d'òxid sòlid, reduint així la necessitat calorífica del sistema.

A diferència dels electrolitzadors alcalins i PEM, és possible fer funcionar un electrolitzador SOEC en manera inversa com una pila de combustible, convertint l'hidrogen de nou en electricitat, la qual cosa significa que podria proporcionar serveis d'equilibri a la xarxa en combinació amb instal·lacions d'emmagatzematge d'hidrogen. Això augmentaria la taxa d'utilització general de l'equip. També és possible utilitzar un electrolitzador SOEC per a la electròlisi de vapor i diòxid de carboni, produint una mescla de gasos (monòxid de carboni i hidrogen) per a la seva posterior conversió en un combustible sintètic. Un desafiament clau per als qui desenvolupen electrolitzadors SOEC és abordar la degradació de materials que resulta de les altes temperatures de funcionament [10].

Independentment de la tecnologia, la reacció general d'electròlisi és la mateixa, sent la font d'alimentació elèctrica l'encarregada d'aportar l'energia necessària:



L'energia de  $285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  correspon alhora al poder calorífic superior (PCS) de l'hidrogen el qual quantifica la calor total despresada en la combustió completa del procés invers a  $25^\circ\text{C}$  i a pressió constant de 1 atm. La seva magnitud és equivalent a  $15,762 \text{ MJ/kg}_{H_2O}$  o bé  $4,378 \text{ kWh/kg}_{H_2O}$ , valors calculats a partir del PCS de l'hidrogen de  $141,86 \text{ MJ/kg}_{H_2}$  [15].

No obstant això, la semireacció en cada elèctrode difereix entre els sistemes PEM i els sistemes alcalins. En un **sistema d'electròlisi PEM**, les semireaccions redox en els elèctrodes són:

- Producció d'hidrogen en el càtode (reacció de reducció):



- Producció d'oxigen en l'ànode (reacció d'oxidació):



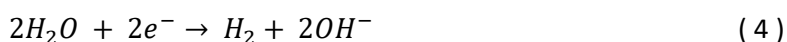
Si s'inverteix el sentit de les semireaccions (2) i (3), s'obté l'efecte contrari; és a dir, es produeix corrent continu a partir d'hidrogen i oxigen gasosos. Aquesta funcionalitat és característica de les piles de combustible el qual és un sistema d'electròlisi PEM amb la polaritat invertida.

En els electrolitzadors PEM el voltatge elèctric i el catalitzador de la superfície dels elèctrodes (metalls nobles típicament) provoca una reacció d'oxidació de la molècula d'aigua (3). Després

de la reacció, l'oxigen se separa dels hidrògens ja que els electrons de valència són absorbits per la font elèctrica i conduïts pel circuit elèctric extern. Això és possible ja que la membrana polimèrica no és conductora elèctrica, però sí iònica [14]. Com a resultat, els ions  $H^+$  es veuen atrets per l'ànode (-) i es desplacen fins a aquest per mitjà de l'electròlit sòlid. En aquest es recombinen novament amb els electrons del circuit extern per a formar hidrogen gasós ( 2 ).

En un sistema d'electròlisi alcalí, la semireacció en cada elèctrode és:

- Producció d'hidrogen en el càtode (reacció de reducció):



- Producció d'oxigen en l'ànode (reacció d'oxidació):



En una cel·la elemental de tipus alcalí, la semireacció de reducció ( 4 ) és produïda en la superfície del càtode (-) per la presència de catalitzadors (normalment metalls nobles) que faciliten un flux d'electrons des de l'elèctrode fins a les molècules d'aigua. En aquest cas, un hidrogen de cada molècula d'aigua captura un electró i s'allibera de l'oxigen amb el qual estava compartint un electró de valència. Com a resultat es té un àtom d'hidrogen lliure i un ió  $OH^-$  negatiu. La càrrega negativa es deu a l'electró que cedeix l'àtom d'hidrogen alliberat. A causa de la diferència de densitat amb l'aigua, l'hidrogen emergeix a la part superior arrossegant electròlit a partir d'on es conduït cap al circuit d'extracció de gas.

Una vegada formats els anions  $OH^-$ , aquests són atrets i es desplacen per l'electròlit cap a l'ànode (elèctrode positiu) travessant la membrana de separació de gasos. Per tal d'afavorir aquesta conducció és important afegir  $KOH$  o  $NaOH$  a l'aigua per tal d'aportar anions  $OH^-$  a l'electròlit i així facilitar la conducció iònica.

Una vegada l'anió  $OH^-$  arriba a l'ànode (+), es produeix la semireacció d'oxidació ( 5 ) amb un flux d'electrons des dels anions  $OH^-$  fins al catalitzador de l'elèctrode. Després de que cada anió hagi conduït els electrons excedents i tancant així el circuit elèctric, un dels oxígens s'allibera en estat gasós després de cedir l'hidrogen a un altre ió  $OH^-$  per a formar una molècula d'aigua.

Amb aquestes dues semireaccions es tanca l'intercanvi iònic de manera que la reacció global és l'equació ( 1 ) en la qual es produeix un consum energètic de 285 kJ (79 Wh) per mol d'aigua (18 grams) i que permet descompondre la molècula d'aigua en els seus àtoms constituents d'hidrogen i oxigen.

La Figura 5 mostra el diagrama simplificat de l'electròlisi en una solució aquosa alcalina. L'ànode en electròlisi és el pol positiu i el càtode és el negatiu. Per la part inferior del dispositiu s'introdueix l'electròlit aquós per a anar reposant el que es va gastant. Aquest electròlit és una solució aquosa amb potassa ( $KOH$ ) o sosa càustica ( $NaOH$ ) perquè hi hagi ions  $OH^-$  diluïts en l'electròlit. La concentració en massa habitual és del 25% (massa solut/volum dissolució) i es habitual utilitzar hidròxid de potassi ja que a igual concentració proporciona major conductivitat iònica.

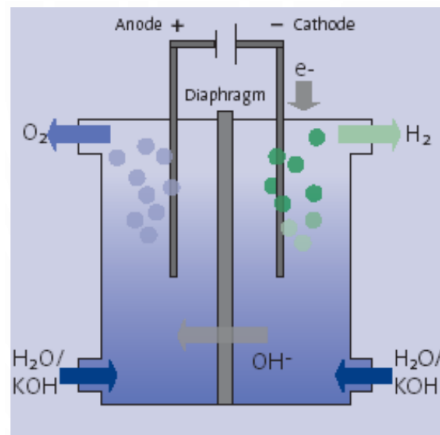


Figura 5. Diagrama simplificat del procés d'electròlisi alcalina.

#### 4.2. Comparativa entre electròlisi alcalina i PEM

Les tecnologies d'electròlisi més utilitzades actualment són l'alcalina i la de membrana d'intercanvi de protons (PEM). Ara bé, mentre la tecnologia alcalina ha anat madurant al llarg de gairebé un segle per la indústria química, la tecnologia PEM és emergent i actualment està en fase de desplegament comercial. El desenvolupament passat i els volums de producció establerts han donat lloc al fet que la inversió realitzada per a l'adquisició del sistema en base a la potència (o CAPEX, *capital expenditures*) sigui menor per als electrolitzadors alcalins que per als electrolitzadors PEM sobre una base per quilowatt. Tot i així, amb el ràpid desplegament en els últims anys de la tecnologia PEM, el CAPEX mitjà associat ha anat disminuint considerablement [7]. D'altra banda, al cost anual per al funcionament del sistema (OPEX, *Operational expenditures*) expressat com a percentatge del CAPEX és del 2% en les dues tecnologies.

A la Taula 1 es mostren les especificacions tècniques i econòmiques més representatives a fi de comparar els electrolitzadors alcalins amb els de membrana d'intercanvi de protons:

Taula 1. Característiques tecnicoeconòmiques d'electrolitzadors alcalins i PEM [6]. Per a calcular l'eficiència s'utilitza el requeriment d'energia de tot el sistema d'electròlisi, no sols el consum de l'electrolitzador.

Tecnologia		Alcalina		PEM	
Concepte	Unitat	2017	2025	2017	2025
Consum elèctric	kWh d'electricitat/ kg de H <sub>2</sub>	51	49	58	52
Eficiència (PCS)	%	77	80	68	76
Eficiència (PCI)	%	65	68	57	64
Temps de vida de les cel·les	Hores d'operació	80.000	90.000	40.000	50.000

<b>CAPEX – cost total del sistema</b>	€/ kW	750	480	1.200	700
<b>OPEX</b>	% del CAPEX inicial/ any	2 %	2 %	2 %	2 %
<b>CAPEX – recanvi de las cel·les</b>	€/ kW	340	215	420	210
<b>Pressió habitual de sortida</b>	Bar	Atmosfèrica - 30	15	30	60
<b>Temps de vida del sistema</b>	Any	20		20	

Les dades d'eficiència energètica es mostren tenint en compte tant el poder calorífic superior de l'hidrogen ( $141,86 \text{ MJ/kg}_{\text{H}_2} = 39,41 \text{ kWh/kg}_{\text{H}_2}$ ) com el poder calorífic inferior ( $120 \text{ MJ/kg}_{\text{H}_2} = 33,33 \text{ kWh/kg}_{\text{H}_2}$ ). La diferència entre aquests dos és la diferència d'entalpia entre l'aigua líquida a  $25^\circ\text{C}$  i el vapor saturat a 1 atmosfera. En el cas de realitzar l'electròlisi a temperatura ambient ( $25^\circ\text{C}$ ), l'energia requerida és el poder calorífic superior mentre que si es realitza en vapor saturat ( $100^\circ\text{C}$ ), l'energia requerida és el poder calorífic inferior.

Ara bé, en la majoria d'usos industrials la calor latent del vapor d'aigua no és aprofitable, i per tant, en l'avaluació de l'eficiència de combustió dels equips s'utilitza habitualment el poder calorífic inferior del combustible corresponent. Quan això succeeix i l'hidrogen ha estat obtingut per electròlisi a temperatura ambient requerint el PCS, l'energia màxima obtinguda de l'hidrogen representarà el 0,84 (PCI/PCS) de l'energia consumida. Donat que l'aprofitament del calor latent del vapor generat en la combustió de l'hidrogen no depèn del procés d'electròlisi, d'ara endavant s'avalua l'eficiència de generació d'hidrogen tenint en compte el PCS.

L'eficiència energètica del procés d'electròlisi per a les tecnologies alcalines i PEM es mostra en la Taula 1 amb eficiències del 68% i 77% respectivament (PCS) [6]. S'espera que aquesta eficiència augmenti per a l'any 2025 fins a valors de 80% per a la tecnologia alcalina i 76% per a la PEM.

Actualment, el electrolitzador concebut amb la major eficiència del mercat és l'alcalí atmosfèric “Sèries A” de Nel ANSA [13]. Treballant en el punt de màxima eficiència, requereix  $42,3 \text{ kWh}$  per  $\text{kg}$  d'hidrogen de gas produït, la qual cosa correspon a una eficiència del 93% quan es divideix el PCS d'hidrogen pel requeriment d'energia del electrolitzador.

No obstant això, el consum del sistema complet ascendeix a  $51 \text{ kWh}$  d'electricitat per  $\text{kg}$  d' $\text{H}_2$  i una eficiència global del 77,3% (PCS). Això es deu al consum del sistema auxiliar conegut com a “Balanz of Plant” el qual està compost pels elements necessaris per a la purificació de l'aigua i el tractament i bombeig de l'electròlit, el condicionament de la potència (rectificador), el sistema de control i altres sistemes auxiliars com el sistema de refrigeració. El conjunt d'aquests sistemes representa en el cas del electrolitzador alcalí atmosfèric “Sèries A” de Nel ANSA al voltant del 17% del consum total del sistema.



Un altre exemple és el cas del electrolitzador de Stuart Energy l'energia requerida del qual pel electrolitzador és de 46,7 kWh/Kg d'H<sub>2</sub> respecte els 53,4 kWh/Kg d'H<sub>2</sub> requerits pel sistema complet. Tenint en compte el poder calorífic superior de l'hidrogeno, les eficiències del electrolitzador i del sistema complet són del 84% i 74%, respectivament [8]. En aquest cas, el consum del sistema auxiliar representa el 12,5% del consum del electrolitzador. Amb aquests dos exemples es pot observar que el rang de consum del sistema auxiliar representa al voltant del 12%-17% el consum del total del sistema.

D'altra banda, els fabricants d'electrolitzadors també s'han centrat en augmentar la flexibilitat d'operació dels equips tant per a la tecnologia alcalina com per a la PEM. Cal denotar que, en aquestes tecnologies, la millora dels paràmetres d'eficiència o flexibilitat porta associada un important increment en el preu/kW.

Pel que fa a les condicions d'operació, els electrolitzadors PEM d'última generació poden funcionar de forma més flexible i reactiva que l'actual tecnologia alcalina. Això ofereix un avantatge significatiu en permetre un funcionament flexible per a captar els excedents de múltiples mercats d'electricitat, ja que la tecnologia PEM ofereix un rang d'operació més ampli i té un temps de resposta més curt [9]. Això es deu al fet que poden mantenir-se en manera d'espera amb un consum mínim d'energia i són capaços de funcionar durant un breu període de temps (10 a 30 minuts) a una capacitat superior a la càrrega nominal (més del 100%, fins al 200%). Això no passa amb els electrolitzadors alcalins ja que el seu rang d'operació es limita a valors del 15 al 100%. Aquesta capacitat de regulació tant ascendent com descendent, fa que un electrolitzador PEM pugui proporcionar capacitat de reserva per a oferir serveis d'estabilització de freqüència de xarxa sense sacrificar la capacitat de producció disponible per a altres usos.

Generalment els electrolitzadors PEM són més adequats per a plantes petites, especialment aquelles que tenen una sortida variable, mentre que els electrolitzadors alcalins són clarament millors per a grans plantes que estan connectades a la xarxa d'energia [8].

Pel que respecta a la grandària dels electrolitzadores comercials i d'acord amb l'actual demanda del mercat d'hidrogen, la potència dels electrolitzadors oscil·la entre els 25kW i 2.2MW per als fabricants de Avalence i Nel ANSA. Això suposa un desafiament per a aquesta indústria ja que, amb la creixent dependència de l'economia de l'hidrogen, s'espera que la grandària dels electrolitzadors augmenti de 10 a 100 vegades respecte la potència actual [8].

### 4.3. Ruptura dielèctrica per a reformat d'hidrocarburs

#### 4.3.1. Processos de reformat catalític

El reformat catalític és un procés químic altament endotèrmic que utilitza hidrocarburs i altres additius per a produir un gas de síntesi compost d'hidrogen i monòxid de carboni. Per a maximitzar la producció d'hidrogen, s'utilitza un reactor anomenat "Water Gas Shift- WGS" per a convertir el contingut de CO del gas de síntesi a CO<sub>2</sub> i a H<sub>2</sub> addicional. Pel fet que aquesta última es tracta d'una reacció exotèrmica, la necessitat calorífica de la reacció global disminueix.

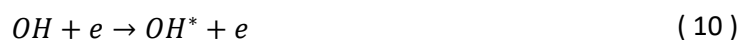
Depenent de com se subministri l'oxigen, els processos de reformat es classifiquen com reformat de vapor ( $H_2O$ ), reformat de vapor amb oxigen ( $H_2O + O_2$ ), oxidació parcial ( $O_2$ ) i reformat en sec ( $CO_2$ ), entre altres processos resultat de la combinació d'aquests [53].

Per tal de facilitar el desenvolupament de la cinètica d'aquestes reaccions es requereix d'una temperatura de reacció bastant alta (800 – 1000 °C) i de l'ús de catalitzadors que augmentin la superfície específica. Per la seva estabilitat química i cost s'acostuma a utilitzar níquel i compostos derivats. Ara bé, l'efectivitat del procés es veu altament alterada per l'estat del catalitzador. L'enverinament del catalitzador es produeix per la formació i posterior deposició de carbó de coc en la superfície de reacció. Per a evitar la seva formació es requereix augmentar la proporció estequiomètrica de l'aigua com a reactant així com mantenir per damunt d'un mínim la temperatura de reacció.

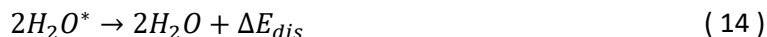
Donat que les molècules de metà tenen una alta estabilitat, el procés de reformat de metà presenta el desavantatge de ser un procés altament endotèrmic i per tant, requerir altes temperatures. Per disminuir el requeriment de temperatura s'han desenvolupat investigacions de noves tècniques i processos de conversió directa de metà a gas de síntesis. Un d'aquests es el acoblament i reformat de metà mitjançant plasmes de radiofreqüència i baixa pressió amb l'objectiu de combinar l'activació química amb plasma dels reactius juntament amb la catàlisi per a la producció d'hidrogen [52].

Els plasmes no tèrmics s'han considerat molt prometedors per al tractament del gas combustible a causa de les seves propietats de no equilibri, el seu baix requeriment d'energia i la seva capacitat per a induir reaccions a temperatures relativament baixes. [51]

En aquesta línia d'investigació, els resultats més interessants es van obtenir aplicant plasma en vapor d'aigua de manera que quan el flux de vapor era baix, l'energia de la descàrrega resulta suficient per a dissociar un nombre relativament alt de molècules d'aigua. No obstant això, quan s'augmenta el flux de vapor, la taxa de recombinació dels radicals H per a produir molècules d'hidrogen ( $OH$ ) augmenta progressivament [52]. En aquest estudi es mostra que l'activació per plasma de vapor d'aigua genera hidrogen, oxigen i radicals OH en la fase gasosa tal com mostren les següents equacions:



En el cas de l'aigua líquida es produeix un mecanisme de transformació química similar causat per l'energia cinètica dels electrons localitzats en la banda de conducció en el que dues molècules excitades vibracionalment es descomponen a través de les 3 reaccions següents [56]:



L'equació (14) descriu la dissipació d'energia d'excitació en el mitjà pel mecanisme de relaxació vibracional-translacional. Pel que fa en les reaccions (12) i (13) es formen àtoms d'hidrogen i els radicals hidroxil que penetren en les microbombolles de gas generades a la regió de la iniciació del canal de descàrrega.

Adicionalment, en les bombolles de gas es produeixen les reaccions (15) i (16) que donen resposta a la luminescència natural produïda en la regió el canal de plasma de gas ionitzat [56].



Ara bé, a diferència de les reaccions (12)-(14), aquestes reaccions són secundàries i per tant, la luminescència s'observa amb un cert retard de temps en relació amb la formació de les microbombolles de gas.

Altrament, si s'utilitza plasma per activar una reacció de reformat d'un hidrocarbur però no s'hi afegeix cap altre reactiu, el producte serà hidrogen, espècies d'hidrocarburs i carboni. El representant més important d'un procés de reformat amb el hidrocarbur com a únic reactant és el procés de Kværner i la seva principal característica és que la reacció de reformat no es produeix per catàlisi en la superfície del elèctrode, sinó que esdevé en tot l'espai interelectròdic ja que es basa en la col·lisió d'electrons d'alta energia amb les molècules de l'hidrocarbur.

#### 4.3.2. Procés de Kvæmer - no catalític

El procés de Kvæmer es basa en l'ús de plasma tèrmic per tal d'aportar l'alta temperatura necessària en la piròlisi tèrmica d'un hidrocarbur. La piròlisi tèrmica sense addició d'oxigen produeix hidrogen i carboni a partir de la matèria prima de l'hidrocarbur tal com es mostra en la equació (17).



Aquesta reacció es diferencia del reformat amb vapor d'aigua principalment per l'absència de cap altre reactiu que no sigui l'hidrocarbur i per l'absència de algun catalitzador en la superfície dels elèctrodes. En el reformat amb vapor d'aigua s'utilitza el vapor d'aigua com a segon reactiu aportant, a part d'hidrogen, oxigen capaç de produir una segona reacció que aporta energia al sistema. Amb això i l'ús de catalitzadors típicament de níquel per a reduir l'energia d'activació, fa que la demanda energètica externa sigui inferior que la de l'equació (17). En aquesta,

l'energia aportada per a la ruptura de l'enllaç C-H depèn exclusivament de l'energia tèrmica aportada per la font externa. De fet, la temperatura necessària per a facilitar aquesta reacció la provoca el arc de corrent elèctric, es a dir, el plasma. Donat que la qualitat i cost de l'energia elèctrica es major que la tèrmica, el procés de Kvæmer es tracta d'un procés energèticament i econòmicament costós.

Ara bé, la producció d'hidrogen mitjançant piròlisi tèrmica d'hidrocarburs requereix condicions d'alta temperatura (1300-2200 K), i a diferència d'un procés de combustió típic, les temperatures elevades (superiors a uns 1500 K) només poden obtenir-se mitjançant la combustió per oxigen pur enlloc d'aire com a oxidant primari [24]. Donat que el component de nitrogen de l'aire no s'escalfa, l'entalpia de la reacció de combustió augmenta i és possible que hi hagi temperatures de flama més altes. Tot i així, la temperatura aconseguida no es tant alta com l'obtenida pel plasma tèrmic resultant en una major selectivitat d'hidrogen en el procés de Kvæmer.

En l'aplicació del plasma per a la descomposició del metà, les característiques de la reacció varien segons si el plasma es tracta d'un plasma tèrmic o no tèrmic. En el plasma tèrmic es genera les condicions d'alta temperatura en les quals és possible l'activació tèrmica sempre que es mantingui la condició d'equilibri en tota la zona de reacció. D'altra banda, en l'ús de plasma no tèrmic l'activació es produeix exclusivament per l'impacte dels portadors de càrrega donant lloc a una disminució de la probabilitat de ruptura completa dels enllaços C-H.

D'altra banda, donat que no es requereix de catalitzadors en la superfície dels elèctrodes, aquests poden estar fets de grafit de manera que la seva erosió per l'ús només alliberi carboni. Això garanteix que no es produeixen subproductes diferents als que estan continguts en un hidrocarbur, es a dir, hidrogen i carboni. Per tant, aquest procés no emet gasos d'efecte d'hivernacle ( $\text{CO}_2$  ni  $\text{CO}$ ) ja que el carboni s'obté en estat sòlid i, en funció de la seva qualitat proporciona un valor afegit resultant en un procés econòmicament viable.

## 5. Aplicació al mercat

### 5.1. Oportunitats per a l'hidrogen

#### 5.1.1. Transport

- L'hidrogen és prometedor a llarg termini en molts sectors més enllà de les aplicacions industrials existents. Els vehicles de pila de combustible són vehicles elèctrics amb una autonomia i un temps d'abastiment similars als dels vehicles convencionals. Des d'aquesta perspectiva, amplien l'abast de la mobilitat elèctrica a segments d'alta taxa d'utilització, com els vehicles de carretera de llarg abast i gran utilització (camions, autobusos), trens, transbordadors i vehicles utilitaris com les carretilles elevadores, en els quals les bateries actuals s'enfronten a limitacions.

Per tant, l'hidrogen ha de considerar-se complementari als vehicles elèctrics de bateries en el context més ampli de la transició energètica; encara que poden competir en alguns segments del mercat.

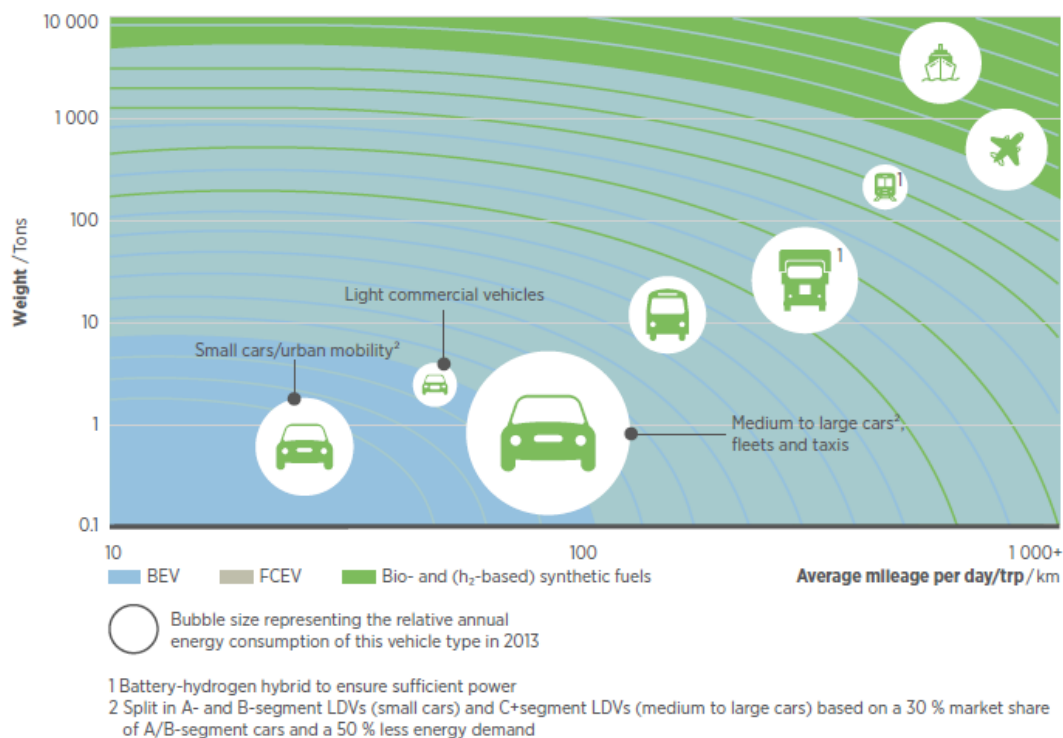


Figura 6. Segmentació del sector del transport. La nomenclatura dels vehicles segons el tren de potència fa referència a les sigles en anglès: BEV (battery electric vehicle) i FCEV (fuel cell electric vehicle) [23].

En la Figura 6 s'il·lustra aquesta complementaritat i es presenta una segmentació del sector del transport basada en el pes del vehicle i l'autonomia de conducció necessària segons tres famílies de trens de tracció alternatius: de bateries, de piles de combustible i combustibles sintètics basats en substàncies orgàniques i H<sub>2</sub>.

Es mostra que, si bé els vehicles elèctrics de bateries són molt adequats per als vehicles més petits i lleugers que recorren distàncies curtes, els vehicles elèctrics d'hidrogen ofereixen avantatges en temps de subministrament de carburant i distància de conducció per als vehicles més pesats que recorren distàncies més llargues (camions, autobusos regionals i interurbans, etc.) i els vehicles d'alta taxa d'utilització (per exemple, els taxis) [6].

Per a l'exemple dels camions, els trens de potència amb piles de combustible d'hidrogen són una tecnologia tècnicament avançada i d'emissions zero durant el seu ús. Per a aquest segment de mercat, les piles de combustible ofereixen major competitivitat en cost respecte a les bateries a partir dels 100 km d'autonomia. Pel que fa al temps de proveïment de carburant, en hidrogen és 15 vegades més ràpid que la recàrrega elèctrica ràpida. Si es considera un temps de proveïment de carburant de 10 minuts, l'autonomia per a un vehicle de pila d'hidrogen és de 900 km respecte els 100 km per a un de bateries.

El desenvolupament d'aquesta tecnologia han estat liderada des de fa anys per empreses del sector de l'automoció a causa de l'important potencial per al seu ús en el transport per carretera. Actualment els 3 fabricants d'automòbils que disposen de vehicles comercials elèctrics alimentats per pila de combustible d'hidrogen són Honda, Hyundai i Toyota.

Per calcular l'eficiència elèctrica d'un sistema real de pila de combustible s'analitza la informació tècnica del Toyota Mirai de l'any 2016 [61, 62] i es considera una prova d'autonomia de 500 km, un consum mitjà del motor elèctric de 18 kWh/100 km, altres consums de 1kW i una eficiència del convertidor DC del 95%. Partint del poder calorífic inferior de l'hidrogen s'obté que l'eficiència elèctrica de la pila de combustible és del 66,4%. Per calcular l'eficiència mecànica del cotxe caldria multiplicar el 66,4% per l'eficiència del motor elèctric. Si es considera que aquesta última és del 90%, l'eficiència mecànica resultant és del 60%, molt superior doncs al 35% d'eficiència d'un cotxe dièsel (major eficiència que un de gasolina amb un rang del 30 al 35%).

Ara bé, perquè hi hagi un ús extensiu dels vehicles d'hidrogen, es necessita materialitzar diversos factors com les cadenes de subministrament de combustible i la infraestructura. Relatiu a la infraestructura de proveïment de carburant/recàrrega, les hidrogenares requereixen de 10 a 15 vegades menys espai que una estació de capacitat equivalent de recàrrega de vehicles de bateries. Pel que fa al consum elèctric d'aquestes estacions de proveïment de carburant, i considerant la generació d'hidrogen amb electròlisi in situ, les hidrogenares ofereixen una càrrega temporal flexible en lloc de pics de demanda màxima facilitant la integració amb fonts d'energia renovables [22].

A més del transport per carretera, els biocombustibles i els combustibles sintètics basats en hidrogen també tenen, a llarg termini, el potencial de contribuir a descarbonitzar el transport ferroviari, marítim i aeri. Aquests sectors disposen d'opcions limitades de combustible amb baix contingut de carboni i representen una oportunitat per als combustibles basats en hidrogen. L'amoníac i l'hidrogen tenen el potencial d'abordar objectius ambientals en el transport marítim, però el seu cost de producció és alt en relació amb els combustibles basats en el petroli. El suport normatiu en forma d'objectius de baixes emissions de carboni o altres enfocaments és fonamental per a les seves perspectives [17].

### 5.1.2. Edificis

La major oportunitat a curt termini en els edificis és la mescla d'hidrogen en les xarxes de gas natural existents. En 2030, fins a 4 Mt d'ús potencial d'hidrogen per a la calefacció d'edificis podria provenir de la mescla de baixa concentració que, si és baixa en carboni, podria ajudar a reduir les emissions. El potencial és major en els edificis multifamiliars i comercials, en particular a les ciutats denses, on la conversió a bombes de calor és més difícil que en altres llocs. Les perspectives a llarg termini en matèria de calefacció podrien incloure l'ús directe d'hidrogen en calderes d'hidrogen o piles de combustible, però totes dues coses dependrien de les millores de la infraestructura i de les mesures que s'adoptin per a atendre les preocupacions de seguretat i donar garanties al públic [17].

### 5.1.3. Xarxa elèctrica

La generació d'energia ofereix moltes oportunitats per a l'hidrogen i els combustibles basats en l'hidrogen. A curt termini, l'amoníac podria cremar-se en centrals elèctriques de carbó per a reduir les emissions de CO<sub>2</sub>. L'hidrogen i l'amoníac poden ser opcions en la generació elèctrica flexible que utilitza turbines de gas o piles de combustible donat que permet la generació elèctrica en els períodes de major demanda amb un preu de venda més car que durant la seva producció, i més, si es tracta d'un excedent d'energia.

Per calcular el cost actual de producció del kg d'hidrogen cal considerar el preu de venda de l'electricitat utilitzada en el procés i l'eficiència de l'electrolitzador. Pel que fa al preu de l'electricitat, s'utilitza el preu mitjà final anual de l'electricitat a Espanya entre el 2010 i el 2020 amb un valor de 53.42 €/MWh [59]. D'altra banda, es considera el consum energètic de 51 kWh per kg d'hidrogen produït en l'electrolitzador alcalí de major eficiència, el "Sèries A" de Nel ANSA [13]. Com a resultat s'obté que el cost de producció amb aquest preu d'electricitat és de 2,72 €/kg d'hidrogen.

Donat que el preu de venda de l'electricitat pot doblar aquest preu de producció, l'ús d'hidrogen en centrals elèctriques flexibles pot tindre un bon potencial per a competir en el mercat elèctric, i més si es produït quan el preu de venda és baix o bé quan es produeix un excedent energètic.

Finalment, a curt termini l'hidrogen pot exercir un paper en l'emmagatzematge a gran escala, i a llarg termini, pot permetre fins i tot l'emmagatzematge estacional per fer front a les variacions estacionals en termes de producció d'energia.

## 6. Estratègies de l'hidrogen

### 6.1. Context europeu

La Comissió Europea va publicar el 8 de juliol de 2020 "EU Hydrogen Strategy" i "EU Strategy for Energy System Integration", dues eines clau per aconseguir els objectius del "Green Deal" i la neutralitat climàtica a 2050.

La definició i presentació d'una Estratègia de l'Hidrogen per part de la Comissió Europea posa de manifest el seu compromís amb el canvi d'un sistema energètic basat en combustibles fòssils a un sistema renovable, basat en electricitat i hidrogen, per a aconseguir els objectius climàtics de la UE a 2030 i 2050.

Adicionalment, la Comissió Europea ha posat en marxa la "European Clean Hydrogen Alliance (ECH2A)" juntament amb els líders de la indústria, la societat civil, Ministres nacionals i regionals i el Banc Europeu d'Inversions" per a contribuir a la implementació de l'estratègia de l'hidrogen. L'ECH2A, l'objectiu de la qual és el desplegament massiu de les tecnologies de l'hidrogen per a 2030, servirà com a impuls a la industrialització de les tecnologies de l'hidrogen, donant suport a tota la cadena de valor de l'hidrogen per al seu desplegament a gran escala i implementació de l'Estratègia de l'Hidrogen. Per a això crearà una cartera de projectes i plans d'inversió per a augmentar la producció i donar suport a la demanda d'hidrogen net a la UE [21].

### 6.2. Context nacional

En l'àmbit nacional, el Pla Nacional Integrat d'Energia i Clima 2021-2030 (PNIEC) destina la seva mesura 1.8 al foment dels gasos renovables. Aquesta mesura i la posterior Llei de Canvi Climàtic i Transició Energètica, remès pel Consell de Ministres a les Corts el 19 de maig de 2020, estableixen que es fomentarà, mitjançant l'aprovació de plans específics, la penetració del gas renovable, incloent el biogàs, el biometà, l'hidrogen renovable i altres.

Adicionalment, en el PNIEC s'esmenta el paper de l'hidrogen en la gestió de renovables en el sistema elèctric amb la Mesura 1.2 sobre Gestió de demanda, emmagatzematge i flexibilitat. Així mateix, la mesura 2.4 d'impuls al vehicle elèctric, inclou en aquesta categoria el foment al vehicle de pila de combustible [21].

Mentre que el PNIEC estableix objectius per al període 2021-2030, l'Estratègia a llarg termini per a una Economia Espanyola Moderna, Competitiva i Climàticament Neutra en 2050, traça el camí per tal d'aconseguir l'objectiu de neutralitat climàtica l'any 2050. En conseqüència, es presenta el Full de ruta de l'Hidrogen Renovable que té per objecte orientar i afavorir el desplegament i desenvolupament de l'hidrogen renovable a Espanya.

Les polítiques i objectius d'aquest full de ruta estan alineats amb les accions previstes en el context europeu (EU Hydrogen Strategy). D'entre aquestes accions, destaca la inclusió de l'hidrogen renovable en la Directiva 2018/2001, d'11 de desembre de 2018, relativa al foment de l'ús d'energia procedent de fonts renovables, i la Iniciativa de l'Hidrogen, llançada en Linz en 2018, consistent en una declaració en la qual els Estats membres de la Unió Europea, la Comissió Europea, i altres països i organitzacions, destaquen el poder de les tecnologies d'hidrogen



sostenible per a la descarbonització de múltiples sectors de l'economia, la seguretat de subministrament en el llarg termini i la competitivitat econòmica europea.

Els principals objectius de Full de ruta de l'Hidrogen Renovable a Espanya per al 2030 són:

- Instal·lació d'almenys 4 GW de potència de electrolitzadors.
- Contribució mínima d'hidrogen renovable del 25%.
- 100-150 hidrogeneres d'accés públic.
- 2 línies comercials de trens de mitjana i llarga distància.
- 150-200 autobusos de pila de combustible d'hidrogen renovable.
- 5.000 – 7.500 vehicles lleugers i pesats de pila de combustible d'hidrogen.
- Inversions estimades en 8.900 milions d'euros.

Així mateix, és destacable la contribució del Full de ruta de l'Hidrogen Renovable al desenvolupament de l'Estratègia Nacional enfront del Repte Demogràfic, impulsant l'aparició de nous nuclis de producció energètica que contribueixin a evitar la despoblació rural i aconseguir els objectius enfront del repte demogràfic.

## 7. Propietats físiques i químiques de l'hidrogen

Naturalment, l'hidrogen existeix en forma molecular. És un gas incolor i inodor. Canvia de gas a líquid a una temperatura de  $-252,77\text{ }^{\circ}\text{C}$  i de líquid a sòlid a una temperatura de  $-259,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . És lleugerament soluble en aigua i alcohol. Té la densitat més baixa ( $0,08999\text{ g/L}$ ) de tots els elements i la capacitat de dispersar-se i ascendir ràpidament en l'atmosfera.

L'hidrogen és un gas extremadament inflamable. Es crema en l'aire amb l'oxigen per a produir aigua. Quan es barreja amb l'aire i amb el clor, pot explotar espontàniament per espurna, calor o llum solar. L'hidrogen molecular es dissocia en hidrogen atòmic amb una energia de dissociació de al voltant de  $435\text{ kJ/mol}$ . L'hidrogen atòmic és molt reactiu i pot unir-se a altres àtoms per a fer un enllaç covalent o un enllaç iònic. Exemples d'enllaços covalents amb l'hidrogen inclouen l'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), el sulfur d'hidrogen ( $\text{H}_2\text{S}$ ), i l'amoníac ( $\text{NH}_3$ ), així com molts compostos orgànics formats per una columna vertebral d'hidrogen i carboni. Les superfícies dels metalls que no es combinen amb l'hidrogen per a formar hidrurs estables (per exemple, el platí) catalitzen la recomposició dels àtoms d'hidrogen per a formar molècules d'hidrogen i, per tant, s'escalfen per l'energia que aquesta reacció allibera [24].

## 8. Aspectes de seguretat de l'hidrogen

Com qualsevol altre combustible o portador d'energia, l'hidrogen planteja riscos si no es maneja i controla adequadament. Per tant, els riscos de l'hidrogen han de considerar-se en relació amb els combustibles comuns com la gasolina, el propà o el gas natural. Les característiques físiques específiques de l'hidrogen són bastant diferents de les d'aquests combustibles comuns. Algunes d'aquestes propietats fan que l'hidrogen sigui potencialment menys perillós, mentre que unes altres podrien teòricament fer-ho més perillós en unes determinades situacions.

## 8.1. Propietats avantatjoses

**Alt límit inferior d'inflamabilitat:** El paràmetre clau que determina si una fuga s'encendria és el límit inferior d'inflamabilitat, i el límit inferior d'inflamabilitat de l'hidrogen és quatre vegades major que el de la gasolina, 1,9 vegades major que el del propà i lleugerament menor que el del gas natural.

**Extremadament lleuger:** Això el fa més segur en espais oberts ja que si es produïssin fugues per qualsevol motiu, l'hidrogen es dispersa molt més ràpidament que qualsevol altre combustible. Com a conseqüència, la detonació d'hidrogen en l'atmosfera oberta és altament improbable. Això es deu al fet que també és més difusiu que la gasolina, el propà o el gas natural.

**No toxicitat dels productes de combustió:** Els fums del foc de la gasolina suposen un risc per a qualsevol que els inhali, mentre que els incendis d'hidrogen només produeixen vapor d'aigua (a menys que materials secundaris comencin a cremar). No obstant això, el  $\text{NO}_x$ , que pot ser produït per la combustió de l'hidrogen en una flama (així com per la combustió de combustibles fòssils), mostra efectes tòxics.

**Alta energia específica:** L'hidrogen té una energia específica de combustió de 120 MJ/kg, molt alta en comparació amb els 50 MJ/kg del gas natural o els 44.6 MJ/kg del petroli. Aquesta propietat li atorga un avantatge diferenciador amb respecte altres combustibles per a aquelles aplicacions de transport que requereixen de grans quantitats de magatzematge energètic.

## 8.2. Propietats desavantatjoses

**Extremadament lleuger:** Atès que l'hidrogen té la molècula més petita, té una major tendència a escapar per petites obertures que altres combustibles líquids o gasosos. Donades les propietats de l'hidrogen com la densitat, la viscositat i el coeficient de difusió en l'aire, l'hidrogen es propens a escapar-se a través d'orificis o unions de conductes de baixa pressió però només de 1,26 a 2,8 vegades amb més rapidesa que el gas natural a través del mateix orifici.

**Baixa energia volumètrica E/V:** Per a aconseguir un interès comercial es requereix d'emmagatzematge en tancs a alta pressió per tal d'augmentar l'energia volumètrica. No obstant això, cal destacar la possibilitat d'emmagatzematge a baixa pressió en hidrurs metàl·lics capaços d'absorbir hidrogen i posteriorment dissociar-ho de manera reversible.

**Fragilitat d'alguns materials:** Alguns acers d'alta resistència són propensos a fragilitzar-se amb el contacte amb l'hidrogen. L'exposició prolongada a l'hidrogen, particularment a altes temperatures i pressions, pot causar que aquests acers perdin la seva força, la qual cosa eventualment porta al seu trencament. No obstant això, molts altres materials de construcció, tancs i canonades no es veuen afectats d'aquesta manera, per la qual cosa, donada la correcta elecció dels materials, la fragilització per hidrogen no hauria de contribuir als riscos de seguretat de l'hidrogen.

**Amplis rangs d'inflamabilitat i detonació:** Una mescla d'hidrogen/aire pot cremar en proporcions de volum relativament àmplies, entre el 4 i el 75 per cent d'hidrogen en l'aire. Els

altres combustibles tenen rangs d'inflamabilitat molt més baixos: gas natural 5,3 a 13 per cent, propà 2,1 a 10 per cent i gasolina 1 a 7,8 per cent.

**Invisible (gas i flama), sense olor:** La flama d'hidrogen és gairebé invisible, la qual cosa podria ser perillós perquè les persones que es troben en les proximitats d'una flama d'hidrogen poden no saber si hi ha un incendi. La invisibilitat gairebé total de la flama es deu al fet que l'espectre d'emissió està en el rang dels raigs ultraviolats, suposant un perill potencial per a la pell i ulls dels organismes exposats. Això pot solucionar-se afegint productes químics que proporcionin la lluminositat necessària. Per contrapartida, el baix poder d'emissió infraroja de les flames d'hidrogen significa que els materials i les persones que es trobin a prop tindran moltes menys probabilitats d'incendiar-se i/o resultar ferits per la transferència de calor radiant.

**Baixa energia d'activació:** L'hidrogen té una energia d'ignició molt baixa (0,02 mJ), aproximadament un ordre de magnitud inferior a la d'altres combustibles. L'energia d'ignició és una funció de la relació combustible-aire, i per a l'hidrogen aconsegueix un màxim al voltant del 25 al 30 per cent.

En conclusió, l'hidrogen sembla plantejar riscos del mateix ordre de magnitud que altres combustibles. Malgrat la percepció pública, en molts aspectes l'hidrogen és en realitat un combustible més segur que la gasolina o el gas natural. De fet, l'hidrogen té un historial de seguretat molt bo, com a component del "gas de ciutat" àmpliament utilitzat a Europa i els Estats Units en el segle XIX i principis del XX, com a gas industrial d'ús comercial i com a combustible en programes espacials [25].

## 9. Normalització i aspectes legals

### 9.1. Iniciatives, reglamentació i normalització

Els diferents Estats membres de la Unió Europea estan adoptant importants mesures per a impulsar el desenvolupament de les energies alternatives en el transport, tant en carretera com en el marítim, aeri o ferroviari. En relació al transport per carretera, la UE ha d'assegurar que el creixent parc de vehicles que utilitzen fonts energètiques alternatives puguin circular al llarg de tot el territori de la UE, per al que és necessari que tots els països facin esforços proporcionals en el desenvolupament del mercat dels combustibles alternatius i l'existència de la infraestructura de subministrament necessària.

La directiva més important a nivell europeu és la DIRECTIVA 2014/94/UE del PARLAMENT EUROPEU I DEL CONSELL de 22 d'octubre de 2014 relativa a la implantació d'una infraestructura per als combustibles alternatius, en la qual es consideren l'electricitat, l'hidrogen, els biocarburants, el gas natural i el gas liquat del petroli (GLP) com els principals combustibles alternatius amb potencial per substituir al petroli a llarg termini.

La DIRECTIVA 2014/94/UE requereix a cada Estat membre faci una declaració d'intencions amb l'adopció d'un Marc d'Acció Nacional per al desenvolupament del mercat respecte de les energies alternatives en el sector del transport i la implantació de la infraestructura de subministrament corresponent.

En conseqüència, a Espanya apareix en 2016 el Marc d'Acció Nacional d'Energies Alternatives en el Transport basat en els combustibles alternatius citats per la Directiva UE per al seu ús en els diferents sectors del transport. Aquest suposa la posada en marxa d'una actuació de caràcter fonamentalment estructural, amb vocació de continuïtat en el llarg termini [26]. En aquest marc d'acció s'inclou una descripció general de la tecnologia de cada combustible, així com la situació actual i l'evolució prevista del mercat i objectius d'àmbit nacional.

No obstant això, el Marc d'Acció Nacional no és vinculant de manera que no implica una regulació legislativa. De fet, la legislació espanyola no disposa d'una regulació específica per a l'hidrogen en aplicacions energètiques. En conseqüència, cal cenyir-se a la reglamentació de diferents sectors i aplicacions que tinguin a veure amb els requeriments tècnics de l'ús de l'hidrogen (equips a pressió, transport de substàncies perilloses, emmagatzematge de productes químics, risc elèctric, etc.).

Pel que respecta a les normes, aquestes no són d'obligat compliment ja que es basen a recopilar els principis bàsics a seguir en un camp específic a fi d'evitar la varietat tècnica. Hi ha diferents entitats de normalització segons l'àmbit, ja sigui internacional (ISO, IEC), europeu (CEN, CENELEC, ETSI) o nacional (UNEIX, AENOR, DIN-DKE).

A Espanya hi ha el Comitè Tècnic de Normalització 181 (CTN 181) que tracta els aspectes relacionats amb els sistemes i dispositius per a la producció, emmagatzematge, transport i distribució, mesurament i utilització d'hidrogen en diferents aspectes com: especificacions d'hidrogen, instal·lacions de producció, d'emmagatzematge, de transport d'hidrogen així com els respectius dispositius associats, entre altres [27].

Referent a l'acord de la normativa internacional, el CTN 181 és el comitè de l'Associació Espanyola de Normalització (UNEIX) encarregat d'emetre el vot espanyol per a les tecnologies d'hidrogen a les associacions d'àmbit internacional, principalment CENELEC, ISO o IEC.

## 9.2. Legislació en el transport per mitjà de gasoducte a Espanya

Una condició per a l'ús generalitzat de l'hidrogen com a portador d'energia a la UE és la disponibilitat d'una infraestructura energètica per a connectar l'oferta i la demanda. L'hidrogen pot transportar-se per mitjà de gasoductes, però també a través d'opcions de transport no basades en xarxes, per exemple, camions o vaixells que atraquin en terminals de GNL adaptades, en la mesura en què sigui tècnicament viable. El transport pot realitzar-se en forma d'hidrogen pur gasós o líquid, o unit en molècules més grans que siguin més fàcils de transportar (per exemple, transportadors d'amoníac o hidrogen orgànic líquid).

Encara que a Espanya està permesa la injecció d'hidrogen a la xarxa de gas natural segons la Norma de Gestió Tècnica del Sistema (Protocol de Detall 1, NGTS PD-01 – 21 de desembre de 2012) i havent de seguir la Directiva 2009/73/CE, no hi ha encara cap procediment de regulació nacional reconegut per a la injecció. Aquesta regulació és complicada ja que, en general, és necessari una anàlisi cas per cas abans d'injectar l'hidrogen en la xarxa de gas natural.

En l'àmbit europeu s'està investigant aquesta problemàtica des de fa anys amb projectes com el realitzat per l'Associació Europea de la Indústria de Gas Natural (MARCOGAZ de les seves sigles en anglès) [18]; o bé el document realitzat per l'empresa Gas for Energy, titulat: "Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems. Gas for Energy" [19].

Aquest últim conclou que partint de la base que gran part del sistema de gas natural pot tolerar l'addició de fins a un 10% d'hidrogen en volum, depenent de la situació local específica, es recomanen diferents concentracions màximes d'hidrogen de 2,5 o 10% segons els components que formen la xarxa. Això està relacionat amb possibles problemes en la pròpia xarxa de gas (canonades, estacions de compressió, emmagatzematge en roca porosa) o per a l'usuari final (turbines i motors de gas, dipòsits GNC i altres aparells instal·lats en el sector residencial).

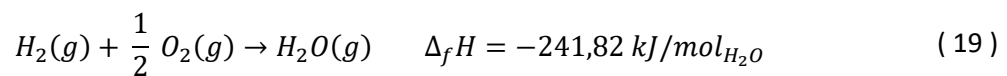
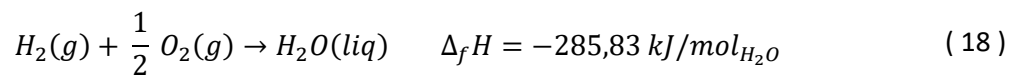
Respecte a la recerca, actualment hi ha diferents projectes en execució amb el mateix objectiu de recopilar informació sobre la influència de concentració d'hidrogen, així com la integritat i operació dels components de la xarxa de gas natural. Cal destacar el projecte HYREADY d'operadors de xarxes de gas a Europa i Amèrica, el projecte europeu HIPS-NET per al qual es desenvoluparà una plataforma de proves en les instal·lacions de la Fundació d'Hidrogen d'Aragó [20], i el projecte pilot de Enagás, que es duu a terme en la planta de regasificació de la pròpia empresa situada a Cartagena i que és la primera experiència d'injecció d'hidrogen en una xarxa de gas real a Espanya.

Aquest tipus de projectes de recerca i proves pilots són fonamentals per a disposar de suficients dades experimentals locals sobre la concentració màxima d'hidrogen tolerat per la xarxa de gas natural a Espanya. Només així és possible progressar cap a la planificació i proposta de la legislació sobre la injecció d'hidrogen, tal com està succeint en altres països d'Europa.

## 10. Termodinàmica de la reacció de descomposició de l'aigua

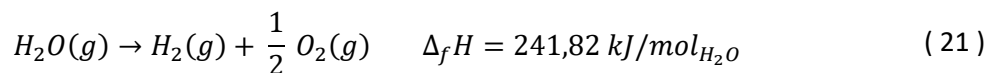
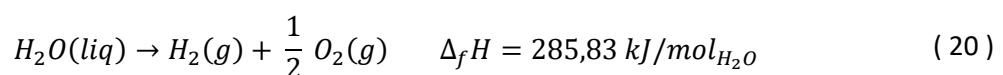
La ruptura i formació d'enllaços moleculars porta associada una absorció i un despreniment d'energia denomina energia d'enllaç, la qual es la mateixa independentment del sentit de la reacció.

L'energia alliberada en la formació dels enllaços de la molècula d'aigua es quantifica mitjançant la entalpia de les reaccions mostrades en ( 18 ) i ( 19 ) segons si l'estat del producte és líquid o gasós respectivament:



Aquestes dades són obtingudes de Schroeder, Daniel V. [48] i es poden calcular aplicant la llei de Hess a partir de la suma d'energies d'enllaç dels reactius menys la dels productes en condicions de pressió i temperatura estàndard (pressió: 1 atm; temperatura: 298 K). Pel fet que l'energia d'enllaç de la doble unió covalent O-H de la molècula d'aigua és major que les energies d'enllaç H-H de l'hidrogen diatòmic i el doble enllaç O-O de l'oxigen diatòmic, les reaccions ( 18 ) i ( 19 ) resulten altament exotèrmiques.

Canviant el sentit de les reaccions ( 18 ) i ( 19 ) s'obté les equacions ( 20 ) i ( 21 ) amb les quals s'expressa la reacció de descomposició d'un mol d'aigua líquida o vapor, respectivament, en els seus àtoms constituents d'un mol de gas d'hidrogen i mig mol de gas d'oxigen en les seves formes normals diatòmiques.



Aquesta energia correspon a la entalpia de formació en condicions estàndard, que pel sentit de reacció, el valor és positiu sent una reacció endotèrmica. En l'aigua líquida a pressió constant aquest valor es manté pràcticament invariable al llarg de tot el rang de temperatura líquida fins al canvi de fase a gas. En conseqüència, la diferència d'energia entre les reaccions ( 20 ) i ( 21 ) es deu principalment a la entalpia d'evaporació de l'aigua  $(\Delta^{vap}H(100^\circ C) = 40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2.257,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}})$  [48]. Això implica que l'energia necessària per a dividir el vapor saturat a la pressió d'1 atm és 40,7 kJ/mol menys que l'energia necessària per a dividir l'aigua líquida saturada.

D'altra banda, en l'estat de l'art s'ha vist com els actuals sistemes de electròlisi tendeixen a treballar a altes pressions, de fins a 30 i 60 bars per a la tecnologia alcalina i PEM,

respectivament. Això es deu al fet que energèticament és menys costós comprimir l'electròlit en fase líquida que els gasos diatòmics a causa del seu major volum específic. Ara bé, en comprimir l'electròlit es sotmet al sistema a unes condicions de pressió i temperatura superiors a les estàndard de manera que també augmenta l'entalpia de formació de la reacció.

Això es deu a que l'entalpia en un sistema a pressió constant es defineix com:

$$H = U + P \cdot \Delta V \quad (22)$$

On:

- **H** és l'entalpia [J]
- **U** és l'energia interna [J]
- **P** és la pressió [Pa]
- **V** és el volum [m<sup>3</sup>]

L'energia interna pot considerar-se com l'energia necessària per a crear un sistema en absència de canvis en la temperatura o el volum. Però si el procés canvia el volum per la formació de productes gasosos, llavors s'ha de fer treball per a produir canvi en el volum. En un procés a pressió constant, el treball que s'ha de realitzar per a produir un canvi de volum  $\Delta V$  és  $P\Delta V$ . Aquest treball d'expansió està llavors ja inclòs en el canvi d'entalpia de les equacions (20) i (21) però a la temperatura de 298°K i una atmosfera de pressió. En aquestes condicions el treball produït pel sistema és:

$$W = P \cdot \Delta V = 101.300 \text{ [Pa]} \cdot 1.5 \text{ mol} \cdot 22.4 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{298 \text{ [K]}}{273 \text{ [K]}} = 3.715,4 \text{ J} \quad (23)$$

Substituint aquest valor d'energia per a expandir els gasos produïts a l'equació (22), s'obté que l'energia interna del sistema en condicions estàndard és:

$$\Delta U = \Delta H - P \cdot \Delta V = 285,83 \text{ [kJ]} - 3,7154 \text{ [kJ]} = 282,11 \text{ kJ} \quad (24)$$

Es pot observar com el canvi en l'entalpia representa l'energia total necessària per a dur a terme l'electròlisi. No obstant això, no és necessari subministrar aquesta energia total en forma d'energia elèctrica perquè l'entropia augmenta en el procés de dissociació. Això es compleix quan el sistema es crea en un ambient de temperatura  $T$ , llavors part de l'energia es pot obtenir mitjançant la transferència espontània de calor des del medi ambient al sistema. La quantitat de transferència d'energia espontània és  $T \cdot S$ , on  $S$  és l'entropia final del sistema i  $T$  la temperatura absoluta.

Llavors, la quantitat energètica que la font elèctrica externa ha de subministrar per a la descomposició és realment l'energia lliure de Gibbs, la qual es defineix com:

$$G = \Delta H - T \cdot S \quad (25)$$

On:

- **G** és l'energia lliure de Gibbs [J]
- **$\Delta H$**  és el canvi d'entalpia del sistema [J]
- **T** és la temperatura absoluta [K]
- **S** és l'entropia del sistema [J/K]

L'energia lliure de Gibbs és una de les quatre quantitats útils en la termodinàmica química de les reaccions i dels processos no cíclics, anomenats "potencials termodinàmics". Aquests són: l'energia interna, l'entalpia, l'energia lliure de Helmholtz i l'energia lliure de Gibbs.

L'energia lliure de Gibbs és un concepte important per a l'avaluació de sistemes termodinàmics ja que es considera com la quantitat màxima de treball que es pot obtenir d'una reacció a una temperatura determinada, el valor de la qual correspon al poder calorífic inferior d'una reacció exotèrmica.

El canvi d'entropia en condicions estàndard (298 K, 1 atm) associat a les reaccions ( 20 ) i ( 21 ) es pot calcular a partir de l'expressió ( 26 ).

$$\Delta S_d^0(298\text{ K}) = \sum n_i \cdot S_{productes} - \sum n_i \cdot S_{reactius} \quad (26)$$

On:

- $n_i$  representa el número de mols de la reacció estequiomètrica [ $n^\circ \text{ mol}$ ].
- $S$  és el valor de l'entropia dels elements de la reacció [J/K].

Per al càlcul s'utilitzen les dades de la següent taula:

Tabla 1. Propietats termodinàmiques de substàncies seleccionades en condicions estàndard (298 K y 1 atm) [47].

Substància (estat físic)	Entalpia de formació $\Delta_f H$ [kJ/mol]	Energia lliure de Gibbs $\Delta_f G$ [kJ/mol]	Entropia [J/ mol · K]
H <sub>2</sub> (g)	0	0	130,68
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205,14
H <sub>2</sub> O (l)	-285,83	-237,13	69,91
H <sub>2</sub> O (g)	-241,82	-228,57	188,83

Substituint els valors de la Taula 1 en l'equació ( 26 ) s'obté l'entropia de la reacció ( 20 ) per a l'aigua en estat líquid:

$$\Delta S_d^0(298\text{ K}) = (130.68 + 0.5 \cdot 205.14) - 69.91 = 163.34 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}; \quad (27)$$

Com el resultat del procés d'electròlisi és un augment de l'entropia, el medi ambient contribueix al procés de dissociació cedint energia tèrmica, el valor de la qual es calcula com:

$$T \cdot \Delta S = 163.34 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 298 [\text{K}] = 48.675,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (28)$$

Substituint aquest valor a l'equació ( 25 ) s'obté que l'energia lliure de Gibbs és:

$$G = \Delta H - T \cdot S = 285,83 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] - 48,6753 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] = 237,155 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (29)$$

Aquest valor d'energia indica quina quantitat d'altres formes d'energia no tèrmica han d'intervenir per tal que es produeixi la reacció. Aquest valor no depèn del sentit de la reacció sinó de les condicions de pressió i temperatura del sistema. Per tant, sota les condicions estàndard, en produir-se la reacció ( 20 ) el canvi d'entalpia és de 285,8 kJ i es



necessiten 237 kJ d'energia per a impulsar l'electròlisi alhora que el medi ambient contribuirà amb  $T\Delta S=48,7$  kJ. Anàlogament, en la reacció inversa produïda en una pila de combustible i en condicions estàndard, el límit de transformació són els 237 kJ d'energia elèctrica i s'estarà cedint al medi ambient 48.7 kJ en forma de calor el valor del qual augmenta en funció de la temperatura. Tenint en compte que les piles de combustible poden treballar a menys de 100 °C, l'eficiència energètica màxima serà superior que en els sistemes de combustió d'hidrogen.

En el cas d'augmentar la temperatura ambient d'un sistema electrolític, s'està augmentant l'aportació tèrmica al sistema de manera que es disminueix l'energia lliure de Gibbs requerida per a l'electròlisi. Per exemple, a 1.000 °C, es requereixen aproximadament 177 kJ/mol d'electricitat i 71 kJ/mol de calor per tal de satisfer el requisit de 248 kJ/mol de  $\Delta H$  a aquesta temperatura [24]. Aquest enfocament és interessant per a aquelles fonts d'energia en forma de calor a alta temperatura com en les plantes nuclears o a les torres de concentració solar ja que el cost del quilowatt-hora de calor és menor que el de l'electricitat.

## 11. Estructura i espectre d'absorció de l'aigua

El mètode d'estudi de l'estructura de l'aigua mitjançant l'espectre vibracional de petits clústers moleculars d'aigua [28], units per interaccions Van der Waals resulta satisfactori per determinar detalls de les forces intermoleculars. Els espectres d'absorció es poden determinar tant en fase gasosa, mitjançant espectroscòpia làser de feix molecular [29] i en fase sòlida mitjançant mètodes d'aïllament de matrius. Pel que fa a l'estudi d'espectroscòpia làser de feix molecular Vernon et al. [29] analitzaren l'absorció energètica que tenen petits clústers de molècules d'aigua en el rang de l'infraroig, resultant una ampla absorció en el rang de 3000 a 3800  $\text{cm}^{-1}$  [29].

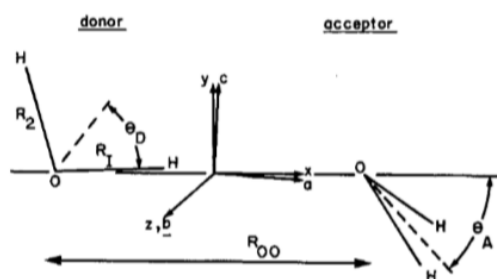


Figura 7. Definició de molècules de "donant" i "acceptor" al dímer d'aigua juntament amb els principals eixos inercials [28].

L'anàlisi de mode normal és el mètode habitual per determinar l'espectre vibracional d'una molècula o d'un clúster molecular (conjunt molecular). Hi ha 12 modes normals per al dímer d'aigua (dos molècules), 21 per al trímer (tres molècules) i 30 per al tetràmer (clúster de 4 molècules)[28]. Alguns dels modes vibracionals corresponen a modes d'estirament i flexió de monòmers i d'altres a les vibracions intermoleculars.

La Figura 8 mostra esquemàticament els 12 modes del dímer, separats en vibracions intermoleculars (entre molècules) i intramoleculars (dins de la molècula) [28]. Vuit modes,  $\nu_1$ - $\nu_8$ , representen moviments simètrics (a') i els altres quatre,  $\nu_9$  -  $\nu_{12}$ , descriuen vibracions asimètriques (a''). Els sis modes d'alta energia,  $\nu_1$  -  $\nu_5$  i  $\nu_9$ , són similars als modes de flexió i estirament en el monòmer i està molt afectat per les vibracions intramoleculars.

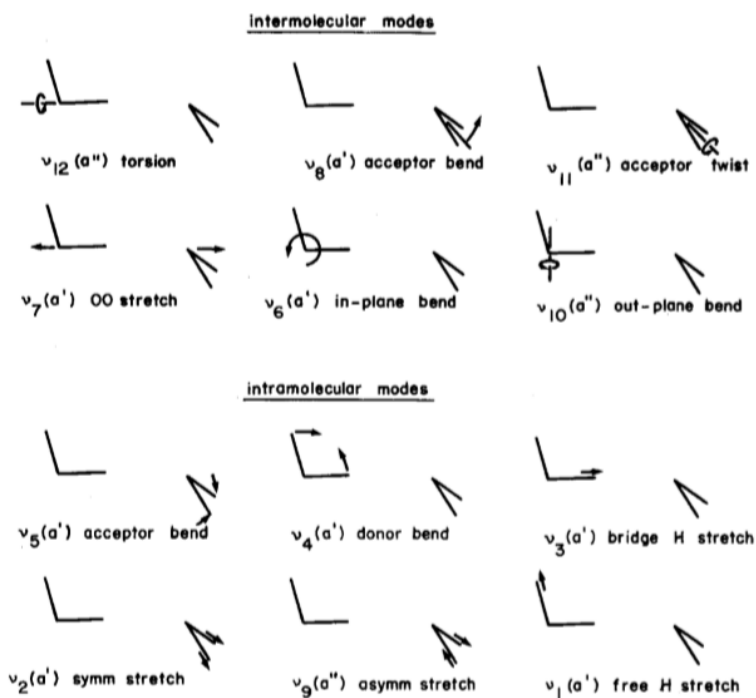


Figura 8. Modes normals del dímer d'aigua [28].

La Taula 2 proporciona els valors de freqüència pròpia dels diferents modes vibracionals (columna primera). En la segona columna es proporciona els valors obtinguts experimentalment per Dyke et al. [30]; en la tercera, els obtinguts en l'anàlisi de mode normal del potencial del monòmer de l'oscil·lador de Morse; en la quarta, segons el potencial de una parella de molècules rígides (RWK2- Reimers, Watts i Klein) amb termes intramoleculars a partir del el potencial de Morse; i en cinquena columna, els obtinguts segons el potencial de una parella de molècules rígides on la interacció de Morse es reemplaçada per una interacció harmònica.

Taula 2. Freqüències de mode normal per al dímer d'aigua segons el tipus de vibració mostrades a la Figura 8. Dades extretes de la referència [28].

Mode	Expt.	Monomer	RWK2-M	RWK2-H
12			115	115
8			169	169
11			219	219
7	150		272	269
6			483	482
10			782	780
5	1593	1640	1621	1650
4	1611	1640	1682	1708
3	3550	3858	3520	3780
2	3627	3830	3797	3843
9	3699	3886	3852	3951
1	3715	3858	3872	3920

A la Taula 2 les freqüències estan en  $\text{cm}^{-1}$ , RWK2 és el potencial de una parella de molècules rígides, RWK2-M és el potencial amb termes intramoleculars segons el potencial de Morse i

RWK2-H és el potencial amb termes intramoleculars d'aproximació harmònica. Les freqüències d'estiraments del monòmer corresponen a  $\nu_1$  i  $\nu_3$  que són els oscil·ladors no acoblats.

Encara que els càlculs en mode normal no donen els valors propis exactes per a una superfície potencial determinada, es pot esperar que representi qualitativament qualsevol canvi en valors propis vibratoris segons el estat de dimerització. La Taula 2 mostra clarament que el canvi de freqüència per un mateix mode vibracional depèn críticament de la forma de la funció de potencial intramolecular utilitzada. Tot i que les freqüències intramoleculars calculades a partir d'un anàlisi de mode normal no reproduïen de forma precisa valors experimentals, es poden extreure conclusions generals.

Per exemple, hi ha molt poca mescla entre els modes d'estirament en diferents molècules i els modes  $\nu_2$  i  $\nu_9$  associats a la molècula acceptora ja que mantenen les formes simètrica i antisimètrica d'oscil·lació de l'enllaç O-H respectivament. D'altra banda, el moviment dels hidrògens de la molècula donant són totalment simètrics i, a més, no hi ha fonamentalment barreges entre aquests dos oscil·ladors [29].

En l'estudi d'espectroscòpia de predissociació vibratòria per infrarojos de clústers d'aigua mitjançant la tècnica de feix molecular de làser creuat [29], els clústers d'aigua es predissocien per radiació infraroja sintonitzada, polsada i ajustable en el rang de freqüència  $2900\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ . Els espectres d'absorció dels clústers s'obtenen detectant els fragments recoberts de l'eix fora del feix molecular en funció de la freqüència làser mitjançant un espectròmetre de massa giratori. En l'article mencionat es van mesurar els espectres de predissociació vibrant mitjançant quatre pressions diferents d'estancament de l'orifici del làser. Per exemple, en la investigació de  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , la pressió d'estancament de l'orifici es va ajustar de manera que la concentració del següent polímer superior  $(\text{H}_2\text{O})_4$  és substancialment inferior a  $(\text{H}_2\text{O})_3$ . Tot i que no s'elimina completament la contaminació per altres mides de clústers, aquest estudi permet obtenir les principals característiques i tendències dels espectres de cada tamany de clúster. Les condicions experimentals es resumeixen a la Taula 3.

Taula 3. Condicions experimentals utilitzades per mesurar els espectres de predissociació de la Figura 7. En tots els casos, l'angle entre el detector i el feix molecular era de  $4^\circ$  i la temperatura del broquet era de  $125^\circ\text{C}$  [29].

Temperature of water reservoir	Pressure at nozzle (Torr)	Ion mass detected	Fig. 1 label	Smallest water cluster capable of contribution to signal
67.5	209	$\text{H}_3\text{O}^+$	a	trimer
72	255	$(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$	b	tetramer
80	355	$(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$	c	pentamer
84	417	$(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$	d	hexamer

En tots els casos, el detector es va situar a un angle de  $4^\circ$  respecte del feix molecular. A cada freqüència, el senyal es va acumular durant almenys 2000 disparos làser i es va normalitzar a la potència mitjana del làser. Per assegurar l'estabilitat a llarg termini, els espectres es van escanejar en dues direccions i es va comprovar que hi havia un acord amb un error de recompte estadístic. També, per a cada espectre, es va comprovar la dependència de potència del senyal als cims principals per garantir la linealitat del rendiment de predissociació amb el flux de fotons [29].

Com a resultat a la Figura 9 es mostren els espectres de predissociació vibracional dels diferents clústers d'aigua.

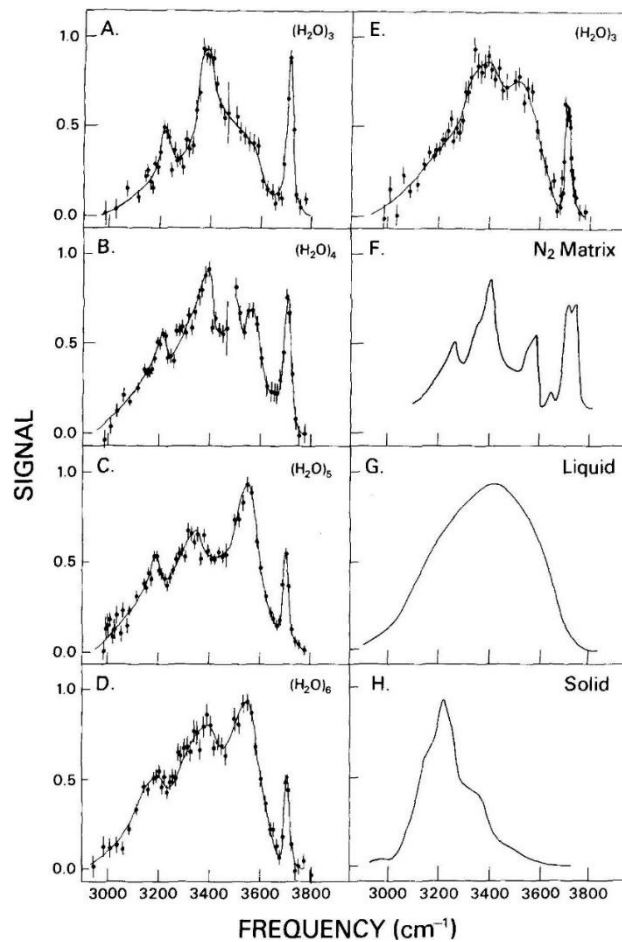


Figura 9. Espectre de fase d'aigua i fase condensada. Els panells (a) - (h) són els espectres observats en la referència [29] per a les condicions que es donen a la Taula 2.

Els espectres infrarojos obtinguts mostren una pronunciada similitud amb el líquid per a grups que contenen tres o més molècules d'aigua. Aquest és un resultat esperat si es té en compte que per a clústers d'aquest tamany les molècules d'aigua presumptament s'ordenen en estructures cícliques on cada molècula actua tant com a donant i acceptant d'enllaços d'hidrogen.

Els espectres d'absorció observats es descriuen per dues característiques principals. La primera és l'ampla absorció de  $600\text{ cm}^{-1}$  que s'estén des de  $3000\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$  amb  $150\text{ cm}^{-1}$  d'estructura fina superposada. El pic d'aquesta correspon al mode d'estirament d'enllaç O-H d'hidrogen formant enllaç intermolecular ( $\nu_3 = 3550\text{ cm}^{-1}$ ). La segona característica és l'aguda i estreta absorció de  $15\text{ cm}^{-1}$  d'amplada situada a  $3715\text{ cm}^{-1}$  corresponent al mode  $\nu_1$  d'estirament d'enllaç O-H d'hidrogen lliure.

## 12. Potencial intramolecular

### 12.1. Desenvolupament teòric

D'acord als estats vibracionals de la molècula juntament amb el model matemàtic amb el qual es modelen, les vibracions es poden diferenciar en les que es produeixen en els ponts d'hidrogen entre molècules i les que es produeixen entre els àtom d'hidrogen i oxigen que formen cadascuna de les molècules. Aquestes últimes se les denomina forces intramoleculars i el estudi teòric del seu moviment esdevé d'especial importància per conèixer la interacció de la freqüència vibracional de la molècula amb una font energètica externa.

Donada la diferència d'energia de l'enllaç intramolecular (131,14 kcal/mol [28]) respecte l'enllaç intermolecular del pont d'hidrogen entre molècules ( 5,57 kcal/mol [60]), es negligeix l'efecte d'aquesta segona en l'estudi del moviment. En aquesta simplificació la situació seria similar al l'estudi de l'aigua en estat gasós.

Amb l'expectativa de maximitzar la transferència d'energia per a la dissociació de l'enllaç, és oportú fer coincidir l'espectre d'emissió de la font externa amb l'espectre d'absorció del mode vibracional 1 (segons Taula 2) corresponent al moviment associat al enllaç intramolecular  $V_1$  de la Figura 8.

Si s'analitza l'estructura i les propietats espectroscòpiques de petits clústers de molècules d'aigua en termes de superfície potencial intramolecular, J.R. Reimers i R.O. Watts [28] van determinar els paràmetres  $D_i$  i  $\alpha_i$  del potencial de Morse en base a l'ajust a 37 nivells vibracionals observats en monòmer d'aigua. Com a resultat s'obté  $D_1=D_2= 131.14014$  kcal/mol,  $D_3 = 99.0249$  kcal/mol,  $\alpha_1= \alpha_2=0,0213498$  pm<sup>-1</sup> i  $\alpha_3 = 0,0070337$  pm<sup>-1</sup>. Tot i que aquest model ignora les interaccions entre les tres coordenades espacials, dona una molt bona descripció de l'espectre ro-vibracional del monòmer d'aigua.

Com a resultat es té la corba de potencial del enllaç de la molècula d'aigua descrit mitjançant tres oscil·ladors de Morse escrits en termes de 3 coordenades espacials " $x_i$ " el qual es caracteritza matemàticament per les següents expressions [28]:

$$V(x) = \sum_{i=1}^3 -D_i + D_i \cdot [1 - e^{-\alpha_i \cdot x_i}]^2 = -D_1 + D_1 \cdot (1 - e^{-\alpha_1 \cdot x_1})^2 - D_2 + D_2 \cdot (1 - e^{-\alpha_2 \cdot x_2})^2 - D_3 + D_3 \cdot (1 - e^{-\alpha_3 \cdot x_3})^2 \quad (30)$$

$$V(x) = -(D_1 + D_2 + D_3) + D_1 \cdot (1 - e^{-\alpha_1 \cdot x_1})^2 + D_2 \cdot (1 - e^{-\alpha_2 \cdot x_2})^2 + D_3 \cdot (1 - e^{-\alpha_3 \cdot x_3})^2 \quad (31)$$

On:

- $D_1 = D_2 = D_3 = 131,14014 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 1,8222 \cdot 10^{-18} \frac{J}{\text{molècula}}$
- $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,0213498 \text{ pm}^{-1}$
- $\alpha_3 = 0,0070337 \text{ pm}^{-1}$
- $x_i$  representa el desplaçament de l'enllaç respecte la posició d'equilibri [pm].

Els valors de les variables “ $x_i$ ” queden definits per les següents funcions d'acord a les longituds dels enllaços O-H de la molècula i l'angle format entre els hidrògens:

$$X_1 = R_1 \cdot \cos \left[ \frac{1}{2} \cdot (\theta - \theta_0) \right] - R_0 \quad (32)$$

$$X_2 = R_2 \cdot \cos \left[ \frac{1}{2} \cdot (\theta - \theta_0) \right] - R_0 \quad (33)$$

$$X_3 = \frac{1}{2} \cdot (R_1 - R_2) \cdot \sin \left[ \frac{1}{2} \cdot (\theta - \theta_0) \right] / R_0 \quad (34)$$

On:

- $R_0 = 95,72 \text{ pm}$  corresponent a la longitud d'enllaç d'equilibri.
- $R_1$  i  $R_2$  és la longitud instantània de l'enllaç [pm].
- $\theta_0 = 104,52^\circ$  corresponent a l'angle d'equilibri format entre els hidrògens respecte l'oxigen en la molècula d'aigua (il·lustrat en la Figura 15).

Aquest potencial calculat per Reimers, Watts i Klein (anomenat potencial de una parella de molècules rígides – RWK2) modela la molècula per mitjà d'un model de càrrega puntual amb càrregues parcials escollides de manera que el monòmer té els moments correctes de dipols i quadrupols. Reimers et al. [28] va demostrar que el potencial de la molècula rígida era coherent amb una àmplia gamma de dades de les fases gasoses, líquides i sòlides.

Si es deriva la funció anterior d'energia potencial respecte la longitud d'enllaç s'obté la força intramolecular, expressada com:

$$F(x) = - \frac{dV(x)}{dx} = A + B + C$$

$$A = -2D_1 \cdot (1 - e^{-\alpha_1 \cdot x_1}) \cdot (\alpha_1 \cdot e^{-\alpha_1 \cdot x_1}) \quad (35)$$

$$B = -2D_2 \cdot (1 - e^{-\alpha_2 \cdot x_2}) \cdot (\alpha_2 \cdot e^{-\alpha_2 \cdot x_2})$$

$$C = -2D_3 \cdot (1 - e^{-\alpha_3 \cdot x_3}) \cdot (\alpha_3 \cdot e^{-\alpha_3 \cdot x_3})$$

A continuació es procedeix a localitzar la posició dels punts de inflexió, es a dir, dels valors de “ $x$ ” on la segona derivada de la funció val zero i, per tant, la força és màxima:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[ \frac{dV(x)}{dx} \right] = 0 \quad (36)$$

Operant l'expressió ( 35 ) amb ( 36 ), s'obté ( 37 ):

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = 2D_1\alpha_1^2 \cdot e^{-\alpha_1 \cdot x_1} \cdot (-1 + 2e^{-\alpha_1 \cdot x_1}) + 2D_2\alpha_2^2 \cdot e^{-\alpha_2 \cdot x_2} \cdot (-1 + 2e^{-\alpha_2 \cdot x_2}) + 2D_3\alpha_3^2 \cdot e^{-\alpha_3 \cdot x_3} \cdot (-1 + 2e^{-\alpha_3 \cdot x_3}) = 0 \quad (37)$$

Per tal de representar la corba de l'energia potencial intramolecular en funció de la longitud d'enllaç, es simplifica el càlcul considerant un allargament simètric en els dos enllaços de la molècula donat que el camp elèctric en les proximitats és uniforme i la càrrega elèctrica dels dos hidrògens és la mateixa. D'altra banda, en vista a la baixa contribució relativa de l'angle segons el paràmetre  $\alpha_3$  respecte  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ , en el potencial intramolecular es simplifica en que l'absorció energètica molecular no comporta modificació del angle d'equilibri dels hidrògens respecte l'oxigen. En conseqüència,  $x_3$  esdevé zero i  $x_1 = x_2$  sent "x" la diferència de longitud respecte la distància d'equilibri de l'enllaç O-H ( $x = r_i - r_0$ ) de forma que l'anterior expressió queda tal que:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = 2D_1\alpha_1^2 e^{-\alpha_1 \cdot (x)} \cdot (-1 + 2e^{-\alpha_1 \cdot (x)}) + 2D_2\alpha_2^2 e^{-\alpha_2 \cdot (x)} \cdot (-1 + 2e^{-\alpha_2 \cdot (x)}) = 0 \quad (38)$$

Tenint en compte que per la molècula d'aigua el valor de  $D_1 = D_2$  i  $\alpha_1 = \alpha_2$ ; s'unifica la formula anterior utilitzant  $D = D_1 + D_2$  i  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ , de manera que l'expressió queda de la següent manera:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = 2D\alpha^2 e^{-\alpha \cdot (x)} \cdot (-1 + 2e^{-\alpha \cdot (x)}) = 0 \quad (39)$$

Donat que el factor  $2D\alpha^2 e^{-\alpha \cdot (x)}$  és sempre diferent de zero, es divideix les dues bandes de la igualtat anterior entre aquest, resultant la següent expressió:

$$-1 + 2e^{-\alpha \cdot (x)} = 0 \quad (40)$$

Donat que x és la diferència entre la longitud total menys la d'equilibri ( $x = r_i - r_0$ ), es substitueix en la equació ( 40 ) i s'aïlla la longitud total "r<sub>i</sub>" passant el terme independent a la segona banda de la igualtat i s'aplica el logaritme natural a les dos bandes de l'equació. Finalment s'aïlla la variable r<sub>i</sub> corresponent al punt d'inflexió:

$$r_i = r_0 + \frac{1}{\alpha} \ln(0.5) = 95,72 - \frac{1}{0.0213498} \ln(0.5) = 128,18 \text{ pm} \quad (41)$$

Així doncs, donades les simplificacions i tenint en compte els valors de D i  $\alpha$ , la corba de potencial intramolecular queda definida de la següent manera:

$$V(r_i) = -D + D \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot (r_i - r_0)})^2 \quad (42)$$



On:

$$\begin{aligned} - D &= D_1 + D_2 = 2 \cdot 131,14014 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 1,8222 \cdot 10^{-18} \frac{J}{\text{molècula}} \\ - \alpha &= \alpha_1 = \alpha_2 = 0,0213498 \text{ pm}^{-1}. \end{aligned}$$

Addicionalment, prenent les mateixes simplificacions i utilitzant els mateixos valors de D i  $\alpha$  que en l'equació (42), de la força intramolecular de l'equació (24) en resulta:

$$F(r_i) = -2D \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot (r_i - r_0)}) \cdot (\alpha \cdot e^{-\alpha \cdot (r_i - r_0)}) \quad (43)$$

S'utilitza l'equació (42) i els paràmetres de D i  $\alpha$  de la molècula d'aigua per al càlcul de la Figura 10. En aquesta es representa el valor de l'energia potencial de l'enllaç covalent de la molècula d'aigua en funció de la seva longitud en el rang de 70 a 180 pm.

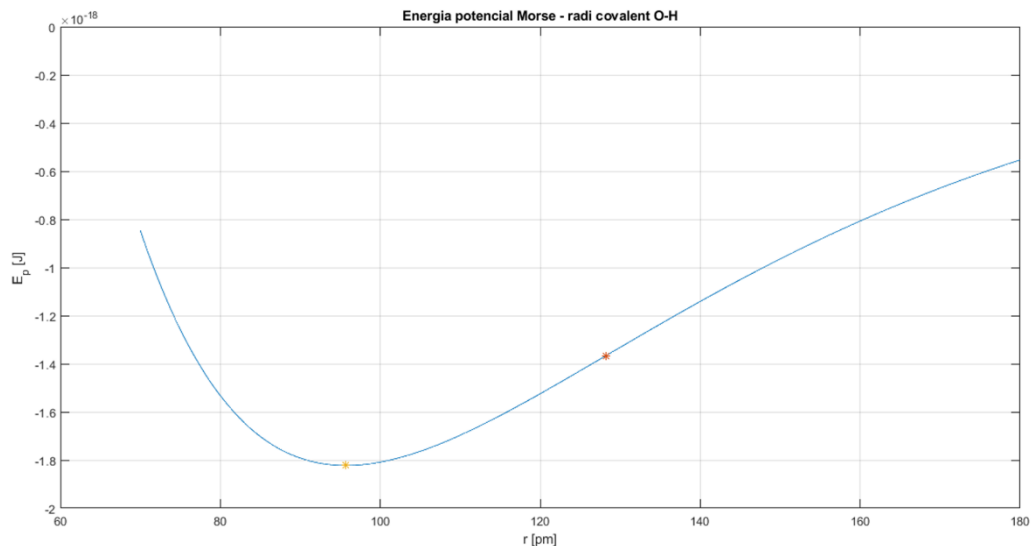


Figura 10. Energia potencial [kJ] de l'enllaç covalent de la molècula d'aigua en funció de la longitud d'enllaç [pm].

En l'extrem esquerra de la Figura 10 s'observa una tendència asimptòtica vertical creixent mentre que l'extrem dret tendeix a estabilitzar-se a zero l'energia d'enllaç. Aquest valor s'assoleix en distàncies suficientment grans representant la dissociació dels àtoms de la molècula.

En la Figura 10 es representa com asterisc en roig el punt d'inflexió " $r_i$ " de màxima força d'atracció obtingut en l'expressió (41). El valor d'energia potencial corresponent al punt de màxima atracció es mostra en l'expressió (46).

$$V(r = r_i) = -D + D \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot (r_i - r_0)})^2 = -D + D \cdot \left(1 - e^{-\alpha \cdot \left(r_0 - \frac{1}{\alpha} \ln(0.5) - r_0\right)}\right)^2 \quad (44)$$

$$V(r = r_i) = -D + D \cdot (1 - e^{\ln(0.5)})^2 = -D + \frac{D}{4} = -\frac{3}{4} \cdot D \quad (45)$$

$$V(r = 128,18 \text{ pm}) = 1,3667 \cdot 10^{-18} \frac{\text{kJ}}{\text{molècula}} \quad (46)$$

Adicionalment, en l'asterisc en groc de la Figura 10 s'observa que el mínim de l'energia potencial es dona quan la distància de l'enllaç covalent O-H correspon a la longitud d'equilibri de 95,72 pm.

D'acord a l'expressió que quantifica la força intramolecular definida en l'equació (44), i adoptades les simplificacions comentades anteriorment per als paràmetres  $D_i$  i  $\alpha_i$ , es calcula la força d'enllaç en el rang de 70-180 pm representat en la Figura 11.

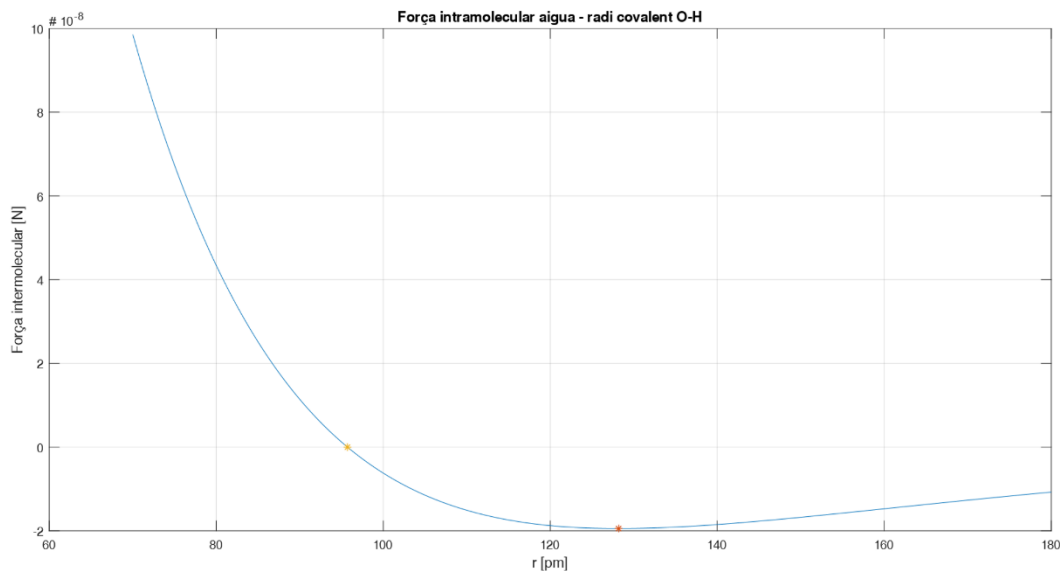


Figura 11. Força intramolecular de l'enllaç covalent de la molècula d'aigua en funció de la longitud d'enllaç [pm].

S'observa que en la longitud d'equilibri  $R_0$  (asterisc groc) la força d'atracció és nul·la i augmenta a mesura que la longitud augmenta prenent el valor de força màxim de  $1,94 \cdot 10^{-8}$  N en l'asterisc roig corresponent a 128,18 pm. Segons aquest model, l'increment de longitud d'enllaç corresponent en el punt de màxima força és 1,339 vegades la longitud d'equilibri.

Un augment relatiu d'aquest valor indica que la corba de potencial és menys pendent i per tant, ofereix una menor rigidesa d'enllaç. Si es compara amb l'elongació de l'enllaç H-H d'una molècula d'hidrogen diatòmic, el punt de màxima força es produeix a la distància de 110 pm  $\left(74,1 - \frac{1}{0,0193} \ln(0,5)\right)$  corresponent a 1,484 vegades la longitud d'equilibri (74,1 pm) i per tant, dona idea de que es tracta d'un enllaç més feble que el O-H de l'aigua.

## 12.2. Anàlisi en mode normal

El mètode habitual per determinar l'espectre vibracional d'una molècula o d'un clúster molecular és mitjançant l'anàlisi en mode normal. Aquest es basa en truncar a segon ordre la funció d'energia potencial de l'enllaç per a quantificar els models normals de vibració per a desplaçaments propers al punt d'equilibri.

Així doncs, per fer una primera aproximació de la freqüència vibracional dels àtoms que formen l'enllaç es vol aproximar el potencial de Morse a una equació de segon ordre. Per a fer-ho, s'utilitza el desenvolupament de la sèrie de Taylor truncada al tercer terme definida per l'expressió ( 47 ):

$$V(r) = V(r_0) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 \quad ( 47 )$$

Si s'inclouen els termes fins a la segona derivada de manera que es realitza el desenvolupament de la funció en orde dos, l'aproximació serà vàlida només per a valors al voltant de la longitud d'enllaç equilibri, es a dir, valors de  $r$  propers a  $r_0$ .

Llavors, si  $r = r_0$  d'acord a l'equació ( 39 ),  $F(r_0) = -\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$  ja que la força d'enllaç en aquest punt s'anul·la. Conseqüentment, en orde dos, ( 47 ) es redueix a:

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2V}{dr^2} (r - r_0)^2 \quad ( 48 )$$

La segona derivada en l'expressió anterior està avaluada en el punt  $r = r_0$  i, per tant, segons l'equació ( 39 ) és una constant:

$$k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_0} = 2D\alpha^2 e^{-\alpha(r-r_0)} \cdot (-1 + 2e^{-\alpha(r-r_0)}) = -2D\alpha^2 \quad ( 49 )$$

En substituir  $k$  en l'expressió ( 48 ), s'obté la següent expressió de  $V(r)$ :

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2} \cdot k (r - r_0)^2 \quad ( 50 )$$

A més, degut a que  $V(r_0) = 0$ , el resultat final es:

$$V(r) = \frac{1}{2} \cdot k (r - r_0)^2 \quad ( 51 )$$

Aquesta expressió indica que quan  $r \approx r_0$  el potencial de Morse de la Figura 10 es pot aproximar mitjançant la paràbola representada en roig a la Figura 12.

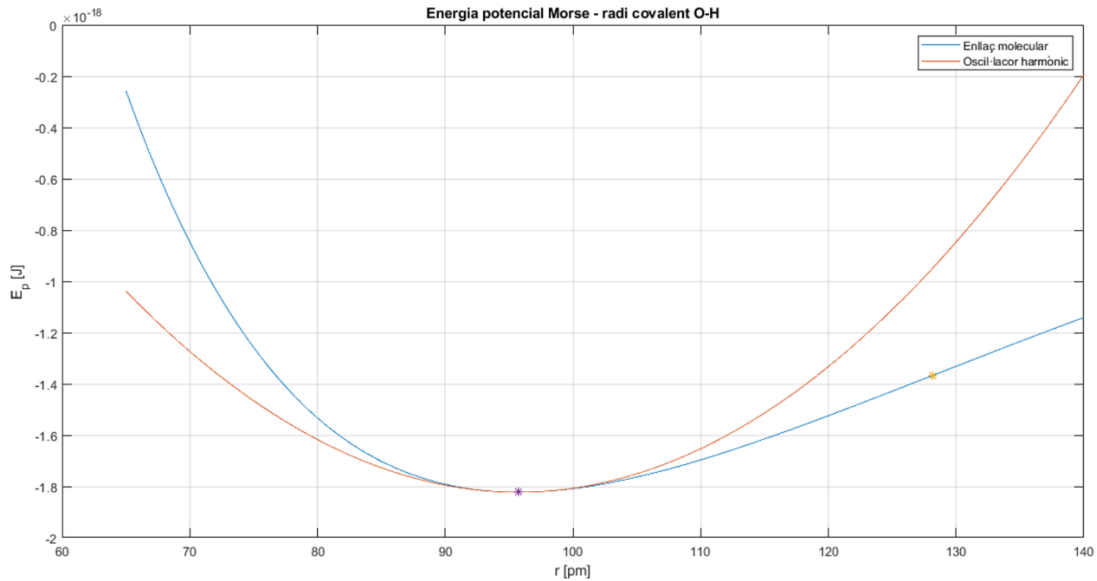


Figura 12. Energia potencial [kJ] de l'enllaç covalent de la molècula d'aigua en funció de la longitud d'enllaç [pm]. En blau calculat amb el potencial de Morse i en roig segons l'aproximació de segon grau.

En aquesta figura es pot comparar com un enllaç molecular no es comporta exactament com un oscil·lador harmònic, sinó que l'energia potencial mostra un major increment en distàncies inferiors a la d'equilibri que per a distàncies superiors.

A continuació es calcula la força resultant de la corba de potencial de 2n ordre substituint l'equació ( 51 ) en l'equació ( 35 ):

$$F(r) = -\frac{dV(r)}{dr} = -\frac{d}{dr} \left[ \frac{1}{2} \cdot k (r - r_0)^2 \right] = -\frac{k}{2} \frac{d}{dr} [(r - r_0)^2] = -\frac{k}{2} [2(r - r_0)] \quad (52)$$

Per tant:

$$F(r) = -k \cdot (r - r_0) \quad (53)$$

Això vol dir que a deformacions d'enllaç petites en relació a la distància d'equilibri ( $r - r_0 \approx 0$ ), la força entre els àtoms obeeix la llei de Hooke. Per tant, k pot interpretar-se com la constant de rigidesa de l'enllaç intramolecular.

En conseqüència, la freqüència natural d'oscil·lació de l'enllaç és:

$$Freq. = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{k}{\sigma}} \quad (54)$$

On  $\sigma$  representa la massa reduïda del sistema de dos partícules de massa  $m_1$  i  $m_2$ . En el sistema intramolecular, si considerem l'energia dels dos enllaços de la molècula d'aigua amb la massa

de les partícules dels extrems, la massa reduïda la formen en cada extrem els 2 àtoms d'hidrogen i 1 àtom d'oxigen segons:

$$\sigma = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{2 \cdot 16}{2 + 16} \cdot 1.6735575 \cdot 10^{-27} = 2,9752 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (55)$$

Finalment, la freqüència vibracional del l'enllaç covalent O-H de l'aigua calculada a partir de la formula ( 54 ) és:

$$Freq. = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{\sigma}} = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{2 \cdot 1,822 \cdot 10^{-18} \cdot (2,13 \cdot 10^{10})^2}{2,9752 \cdot 10^{-27}}} = 1,1892 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad (56)$$

Si s'expressa en longitud d'ona s'obté:

$$\lambda = \frac{v}{Freq.} = \frac{3 \cdot 10^8}{1,1892 \cdot 10^{14}} = 2,5209 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 2,5209 \mu\text{m} \quad (57)$$

Degut a l'alta velocitat de vibració, resulta més útil utilitzar el nombre d'ona expressat en cicles per centímetre:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2,5209 \cdot 10^{-4} \text{ cm}} = 3967 \text{ cm}^{-1} \quad (58)$$

El nombre d'ona obtingut és proper al obtingut segons pel model RWK2-H (Taula 2) que calcula el moviment de l'enllaç tenint en compte els termes intramoleculars segons el model de potencial de Morse aproximat al moviment harmònic, amb un valor de  $3920 \text{ cm}^{-1}$ . El resultat obtingut és de  $3967 \text{ cm}^{-1}$  i la seva diferència es pot atribuir al terme  $S_3$  negligit en el càlcul degut a la simplificació de que el valor de l'angle dels hidrògens respecte l'oxigen es manté invariable.

És important conèixer la freqüència d'oscil·lació associada a l'enllaç intramolecular ja que representa la freqüència normal de vibració del sistema. Donat que les vibracions moleculars produeixen oscil·lacions en les carregues elèctriques, donada la geometria del l'aigua, apareix un dipol molecular oscil·lant que permet absorbir energia, concretament en l'espectre d'infraroig. Això fa que la molècula pugui interaccionar directament amb la radiació electromagnètica de la mateixa freqüència, produint l'absorció d'energia per ressonància. Sota condició de ressonància la taxa d'absorció d'energia és la màxima possible, donant lloc a transicions entre estats vibracionals consecutius de manera que s'incrementa progressivament l'energia i distància d'enllaç.

### 12.3. Implicacions del model molecular

Per tal d'aportar l'energia necessària per a la dissociació del enllaç mitjançant una força menor a la exercida per aquest, es requereix de l'aplicació de la força externa sota la circumstància de ressonància. En aquestes condicions, es possible transferir energia progressivament de forma que es provoca un moviment d'oscil·lació de mòdul creixent entre els àtoms del enllaç.

Considerant el mode vibracional intramolecular  $\nu_1$ , es determina la freqüència d'oscil·lació pròpia de l'enllaç covalent amb un valor de  $3715 \text{ cm}^{-1}$ . Aquest nombre d'ona correspon a una freqüència de  $1,1 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ , caracteritzada per una longitud d'ona de  $2,7 \text{ }\mu\text{m}$ .

Degut a que aquest valor és molt superior a la velocitat màxima de commutació realitzada per un transistor, no es possible generar una senyal elèctrica pulsativa capaç de fer entrar la molècula en ressonància a aquesta freqüència. Una possibilitat d'aportació energètica a aquesta freqüència seria l'ús de fonts de senyals electromagnètiques en aquest rang de l'infraroig com seria l'ús de làsers químics. Pel que fa a la longitud d'ona desitjada, el làser de fluorur d'hidrogen és un làser químic infraroig capaç de lliurar potència de sortida contínua en el rang de megawatts que opera al rang de longitud d'ona de  $2,7$  a  $2,9 \text{ }\mu\text{m}$ . Malgrat això, es desestima aquesta opció ja que aquests aparells estan en fase d'experimentació i tenen una eficiència de conversió d'energia química a energia làser d'aproximadament el 25%.

Davant la impossibilitat d'aplicar una força elèctrica a la freqüència natural, la dissociació de l'enllaç mitjançant la polarització dels seus extrems requereix que la força elèctrica externa sigui més gran que la exercida per l'enllaç covalent. El principi de dissociació mitjançant la polarització dels extrems de la molècula davant l'acció d'una força elèctrica externa va ser patentat per l'enginyer Stanley Mayer durant la dècada del 1990 [38].

Aquest principi es basa en aplicar un camp elèctric a l'aigua capaç de generar la força elèctrica suficient per trencar l'enllaç covalent mitjançant l'augment progressiu de la longitud de l'enllaç covalent (Figura 13).

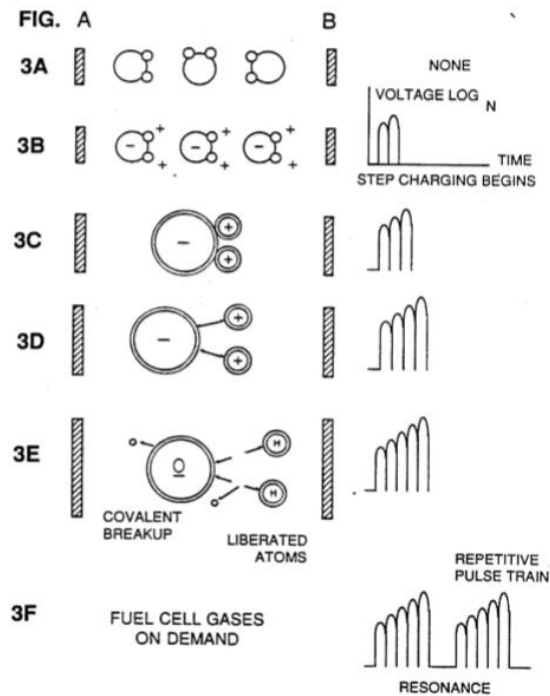


Figura 13. Polarització i elongació progressiva de la longitud dels enllaços covalents de la molècula d'aigua en aplicar un camp elèctric d'alt voltatge [8].

En estat d'equilibri, les molècules d'aigua son orientades aleatòriament i una vegada s'aplica el camp elèctric, aquestes s'hi alineen d'acord al seu moment dipolar. D'aquesta manera, el oxigen que té una densitat de càrrega negativa a causa d'una major concentració d'electrons, es veu atret pel potencial positiu, mentre que els àtoms d'hidrogen que tenen una densitat de càrrega positiva es veuen atrets pel potencial elèctric negatiu. Per a que això sigui possible, la polaritat del camp elèctric ha de ser invariant alhora que augmenta el valor del camp elèctric aplicat.

## 13. Dipol elèctric

Un dipol elèctric és un sistema de dues càrregues de signe oposat i igual magnitud properes entre si. El moment dipolar elèctric es defineix per la següent expressió:

$$p = q \cdot d \quad (59)$$

On:

- **p** és el moment dipolar elèctric [C·m].
- **q** és el mòdul de la càrrega elèctrica d'un dels extrems [C].
- **d** és la distància que separa les dues càrregues elèctriques [m].

En un veritable dielèctric les càrregues estan totes unides als seus àtoms o molècules, i poden ser forçades a moure's només per distàncies mínimes, les càrregues positives van en un sentit i les negatives en l'altre. Es diu que un dielèctric en el qual s'ha produït aquest desplaçament està polaritzat.

Així doncs, els dipols elèctrics son causats per la distribució espacial de càrregues elèctriques. Els dipols elèctrics apareixen en els materials no conductors, anomenats també dielèctrics, en funció de la distribució de les càrregues elèctriques dels protons i electrons que els formen. Aquesta distribució pot vindre determinada per la pròpia distribució espacial dels àtoms dins de la molècula, com en el cas del dipol permanent de l'aigua, o bé, pel desplaçament de les càrregues elèctriques davant un camp elèctric resultant un dipol induït.

### 13.1. Dipol induït

En el cas d'un dipol induït, l'aplicació d'un camp elèctric extern provoca una força elèctrica damunt els electrons i protons d'un àtom provocant la seva polarització i reorientació en la direcció del camp. Quan això succeeix, el centre de càrrega del núvol d'electrons en una molècula es mou lleugerament respecte al centre de càrrega dels nuclis (Figura 14). Es diu que l'àtom s'ha polaritzat convertint-se en un dipol elèctric de moment  $P$ . Aquest moment és proporcional al camp elèctric extern i el valor del desplaçament és típicament  $10^{-8}$  vegades el diàmetre de l'àtom [31].

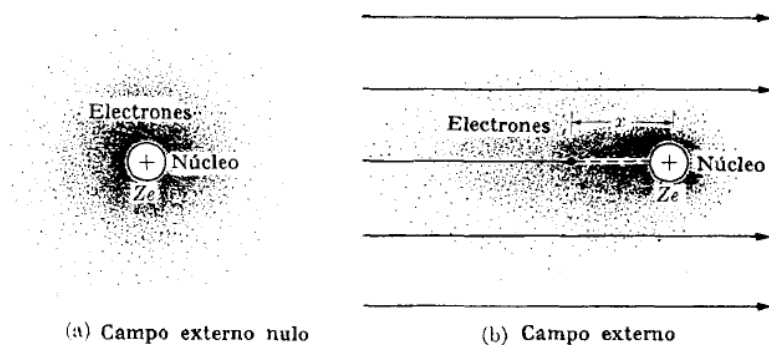


Figura 14. Polarització d'un àtom sota l'acció d'un camp elèctric extern [31].



### 13.2. Dipol permanent

En el cas de un dipol permanent, encara que una molècula tingui una càrrega total neutra (igual nombre de protons que d'electrons), pot presentar una distribució asimètrica dels seus electrons, la qual cosa la converteix en una molècula polar. Exemples de molècules polars són la molècula d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), l'àcid clorhídric ( $\text{HCl}$ ), l'amoniac ( $\text{NH}_3$ ) o l'àcid sulfhídric ( $\text{H}_2\text{S}$ ), entre d'altres.

En la molècula d'aigua (Figura 15), degut a la diferència de tamany entre els seus àtoms, l'electró compartit amb l'àtom d'hidrogen triga més temps en el seu moviment al voltant de l'àtom d'oxigen, que al voltant de l'àtom d'hidrogen. D'aquesta manera, els nuclis d'hidrogen queden nus, desproveïts parcialment dels seus electrons i manifesten, per tant, una densitat de càrrega positiva. Alhora, donat que el nombre atòmic de l'oxigen és 8 vegades superior al de l'hidrogen, l'oxigen concentra una major densitat de càrrega negativa. En conseqüència, el centre de les càrregues negatives no coincideix amb el de les càrregues positives i, donada la asimetria molecular en l'eix vertical (Figura 16), aquesta presenta un moment dipolar dirigit de l'àtom d'oxigen als àtoms d'hidrogen. A causa del moment dipolar elèctric de la molècula d'aigua, quan s'hi aplica un camp elèctric extern les molècules s'hi orienten i augmenten la seva polarització.

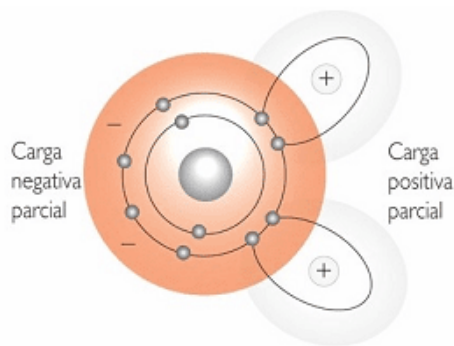


Figura 15. Càrregues elèctriques de la molècula d'aigua [39]

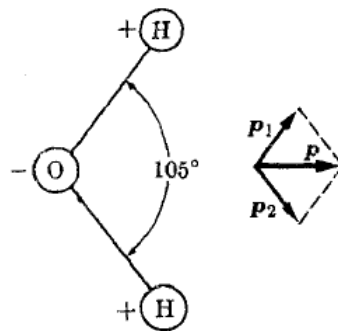


Figura 16. Dipol elèctric de la molècula d'aigua [31].

Ara bé, per poder conèixer la força exercida per un camp elèctric al enllaç molecular, es necessari calcular el valor de càrrega elèctrica equivalent als extrems del dipol. Per a fer-ho, s'aïlla la càrrega elèctrica de l'equació (60), resultant la següent expressió:

$$q = \frac{p}{d} \quad (60)$$

On:

- **p** és el moment dipolar elèctric [C·m]. En l'aigua  $p = 6.2 \cdot 10^{-30}$  C·m.
- **q** és el mòdul de la càrrega elèctrica d'un dels extrems [C].
- **d** és la distància que separa les dues càrregues elèctriques [m].

Per tal de determinar el valor de la càrrega elèctrica equivalent, es necessari determinar la distància efectiva que separa els extrems del dipol. Ara bé, els extrems d'aquesta distància no coincideix amb els nuclis atòmics donat que la càrrega negativa de l'oxigen s'atribueix al seu nuvol electrònic. Per aquest motiu es considera que la màxima distància entre els protons d'hidrogen i el nuvol d'electrons de l'oxigen és:

$$d_{max} = r_{covalent\ O-H} + r_{atòmic,O_2} = 96 + 63 = 159\ pm \quad (61)$$

On:

- $r_{covalent,O-H}$  és la distància entre els dos àtoms que formen l'enllaç covalent de l'aigua. Per a l'enllaç O-H intramolecular de l'aigua es té 96 pm [33].
- $r_{atòmic,O_2}$  és la distància que existeix entre el nucli i l'orbital més extern d'un àtom. Per a l'àtom d'oxigen es té 63 pm [33].

Aplicant l'equació ( 60 ) una vegada conegudes les variables de distància i moment dipolar, la càrrega elèctrica del extrems de la molècula és:

$$q = \frac{p}{d} = \frac{6.2 \cdot 10^{-30}}{159 \cdot 10^{-12}} = 3.8994 \cdot 10^{-20} C \quad (62)$$

Sabent que la càrrega d'un electró és  $16.021 \cdot 10^{-20} C$ , la carrega "q" en representa el 24.3%. Aquest valor de càrrega és el mínim possible ja que s'ha considerat la distància de dipol màxima admissible. El motiu es perquè al calcular el camp elèctric mínim per a la dissociació del enllaç covalent (punt 14.4), en resultarà un marge de seguretat on la força mínima de ruptura serà lleugerament superior a la estrictament necessària.

## 14. Font d'excitació externa

### 14.1. Permittivitat relativa

Donat que la intensitat de camp elèctric dins d'un dielèctric depèn de la seva permittivitat elèctrica, és oportú definir la permittivitat relativa de l'aigua. La permittivitat relativa típicament es denota com  $\epsilon_r(\omega)$  i es defineix com:

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} \quad (63)$$

On:

- $\epsilon_r(\omega)$  és el valor de la permittivitat relativa del dielèctric, el valor del qual depèn de la freqüència del camp elèctric incident [-].
- $\epsilon_0$  és el valor de la permittivitat absoluta del buit ( $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ),
- $\epsilon(\omega)$  és la permittivitat absoluta complexa del material, el valor del qual depèn de la freqüència del camp elèctric incident [ $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ ].

La permittivitat relativa de l'aigua depèn també de la salinitat (g/kg) i la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). Per a l'aigua destil·lada a freqüència de 1kHz, el valor és de 87.9, 80.2 i 55.5  $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$  per a les temperatures de 0, 20 i 100  $^{\circ}\text{C}$ , respectivament [36].

Aquests valors es mantenen invariants fins a freqüències superiors als 100kHz. Pel que fa la influència amb la salinitat, la permittivitat relativa disminueix quan aquesta augmenta. En el cas de l'aigua de mar, la permittivitat relativa a 1kHz està al voltant de 72  $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$  [34].

En la següent gràfica es pot observar la permittivitat dielèctrica de l'aigua destil·lada en funció de la freqüència i la temperatura.

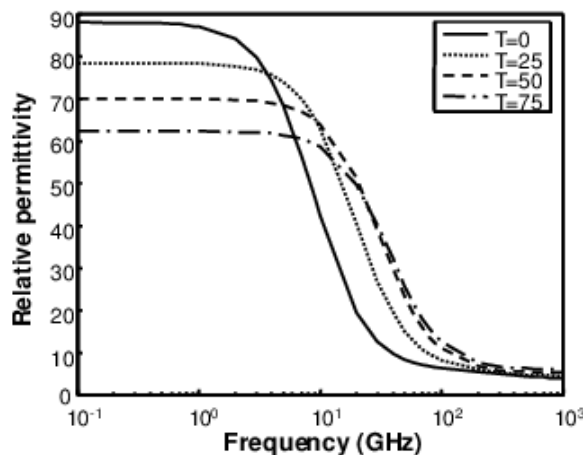


Figura 17. La permittivitat relativa de l'aigua destil·lada en funció de la freqüència del camp elèctric incident i la temperatura [35].

## 14.2. Capacitència d'un condensador de plaques paral·leles

Es coneix com a condensador aquell dispositiu format per un parell de conductors disposats específicament per a posseir la capacitat d'aplicació d'un camp elèctric a un material dielèctric. Per tal de polaritzar les molècules d'aigua, s'opta per aplicar el camp elèctric mitjançant un condensador pla-paral·lel de plaques paral·leles separades per una distància “s” segons l'esquema de la Figura 18. La capacitència d'un condensador depèn únicament de la geometria dels conductors i de les seves posicions relatives segons la següent expressió:

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d} \quad (64)$$

On:

- **C** és el valor de la capacitència entre plaques, mesurat en farads [F].
- **$\epsilon_r$**  és el valor de la permitivitat relativa o constant dielèctrica de l'aigua respecte del buit (78.54 @ 25 °C) [-].
- **$\epsilon_0$**  és el valor de la permitivitat absoluta del buit ( $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ).
- **S** és la superfície total entre plaques de condensador [ $\text{m}^2$ ].
- **d** és la distància entre les plaques del condensador [m].

Ahora si al condensador se li transfereix una càrrega Q, s'estableix una diferència potencial V entre els dos conductors. En conseqüència, per definició, la capacitència entre els conductors es pot definir també mitjançant el següent quocient:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (65)$$

On:

- **C** és el valor de la capacitència entre plaques mesurat en farads [F].
- **Q** és la quantitat de càrrega elèctrica emmagatzemada en el condensador [Coulomb].
- **V** és el potencial elèctric [V].

Substituint l'equació ( 64 ) a l'equació ( 65 ) s'obté que la diferencia de carga elèctrica entre plaques del condensador queda determinat per la següent expressió:

$$Q = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S \cdot V}{d} \quad (66)$$

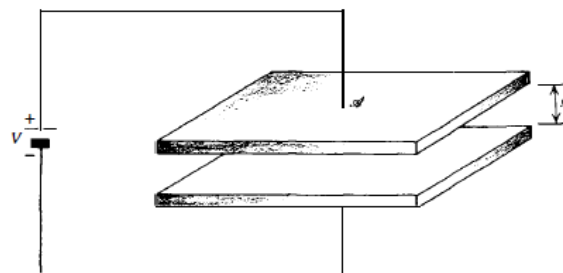


Figura 18. Condensador de plaques paral·leles connectat a una font d'alimentació [32].

### 14.3. Camp elèctric dins del condensador

El flux del camp elèctric a través d'una superfície tancada es pot calcular mitjançant la llei de Gauss, la qual estableix que el flux d'un camp a través d'una superfície tancada és proporcional a la magnitud de la càrrega que l'origina en el seu interior segons la següent equació:

$$\phi = \oint_0^S E \cdot dS = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (67)$$

On:

- $E$  és el vector del camp elèctric [V/m].
- $S$  és la superfície total entre plaques de condensador [m<sup>2</sup>].
- $Q$  és el mòdul de la càrrega elèctrica [C].
- $\epsilon_0$  és el valor de la permitivitat absoluta del buit (8,8542·10<sup>-12</sup> F·m<sup>-1</sup>).

Per calcular el camp elèctric generat per cada una de les plaques del condensador, s'admet que la separació entre les plaques és petita comparada amb les seves dimensions per lo que s'aproxima a una placa infinitament gran.

Si es calcula el flux del camp elèctric a través d'un cilindre a la secció transversal del qual s'hi ubica un pla infinit carregat elèctricament, les úniques contribucions no nul·les al flux són les que es produeixen a través de les dues bases del cilindre [37]. Llavors, el flux del camp elèctric a través del cilindre és:

$$\phi = \oint_0^S E \cdot dS = \int_0^{Sup. lateral} E \cdot dS + \int_0^{Sup. base 1} E \cdot dS + \int_0^{Sup. base 2} E \cdot dS = 2 \cdot E \cdot S \quad (68)$$

Igualant aquest valor de flux de camp elèctric amb el de la llei de Gauss, s'obté la següent igualtat:

$$\phi = 2 \cdot E \cdot S = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (69)$$

Aïllant el valor del camp elèctric s'obté la següent expressió:

$$E = \frac{Q}{2 \cdot S \cdot \epsilon_0} \quad (70)$$

Aquest valor correspon al mòdul del camp elèctric creat per cadascuna de les plaques del condensador pla-paral·lel. En aquest, les línies del camp elèctric creat per la placa carregada positivament estan dirigides cap a fora mentre que el camp elèctric creat per la placa amb càrrega negativa està dirigit cap a dins. Això provoca que en l'exterior del condensador el camp és cancel·la i, a l'interior, el seu mòdul és el doble del camp que crearia només una de les plaques. Així doncs, el camp elèctric creat en el interior d'un condensador pla-paral·lel és el següent:

$$E_{cond} = 2 \cdot E = \frac{Q}{S \cdot \epsilon_0} \quad (71)$$

Substituint l'equació ( 66 ) a l'equació ( 71 ) s'obté el camp elèctric en el interior d'un condensador expressat en funció dels seus termes constructius i potencial elèctric:

$$E_{cond} = \frac{1}{S \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S \cdot V}{d} = \frac{\epsilon_r \cdot V}{d} \quad (72)$$

On:

- $\epsilon_r$  és el valor de la permitivitat relativa o constant dielèctrica de l'aigua respecte el buit (78.54 @ 25 °C) [-].
- $V$  és el potencial elèctric [V].
- $d$  és la distància entre les plaques del condensador [m].

#### 14.4. Força d'interacció elèctrica

Quan un dipol elèctric es col·loca en un camp elèctric, es produeix una força sobre cada càrrega del dipol. Com a resultat, la molècula es sotmet a dues forces de sentit oposat d'acord al valor de les seves carregues.

Donat que la direcció i sentit del vector camp elèctric en un punt ve donat per la direcció i sentit de la força que experimentaria una càrrega positiva col·locada en aquest punt, damunt el dipol actuaran dues forces de sentit oposat. Pel que fa a l'oxigen que té una densitat de càrrega negativa, és veurà desplaçat en el sentit oposat al camp elèctric, mentre que l'extrem dels hidrògens, que tenen densitat de càrrega positiva, es veuran dirigits en el sentit del camp elèctric (de major a menor potencial elèctric).

La força elèctrica que experimenten els enllaços intramoleculars degut a la interacció dels extrems del dipol amb el camp elèctric del condensador és:

$$F_{ext} = 2 \cdot q \cdot E_{cond} \quad (73)$$

On:

- $F_{ext}$  és la força elèctrica exercida pel camp elèctric extern [N].
- $q$  és el mòdul de la càrrega elèctrica d'un dels extrems del dipol [C].
- $E_{cond}$  és el camp elèctric a l'interior d'un condensador pla-paral·lel [V/m].

Si es substitueix en l'equació ( 73 ) la intensitat de camp elèctric a l'interior del condensador de l'equació ( 72 ), la força elèctrica exercida als enllaços covalents queda definida segons:

$$F_{ext} = \frac{2 \cdot q \cdot \epsilon_r \cdot V}{d} \quad (74)$$

On:



- $F_{ext}$  és la força elèctrica exercida pel camp elèctric extern [N].
- $q$  és el mòdul de la carrega elèctrica d'un dels extrems del dipol ( $3.8994 \cdot 10^{-20} C$ ).
- $\epsilon_r$  és el valor de la permitivitat relativa o constant dielèctrica de l'aigua respecte el buit (78.54 @ 25 °C) [-].
- $V$  és el potencial elèctric [V].
- $d$  és la distància entre les plaques del condensador [m].

## 15. Anàlisi de la dinàmica del sistema

### 15.1. Modelat en el domini del temps

Donada la anharmonicitat característica del potencial intramolecular, es considera interessant l'estudi de la dinàmica del moviment vibracional del enllaç O-H en el domini de la freqüència. Aquest estudi implica conèixer l'absorció d'energia en funció de la freqüència de manera que pot proporcionar informació relativa a les característiques ideals de la font d'excitació externa així com l'ample de banda de la condició de ressonància.

Ara bé, per a fer l'estudi en el domini de la freqüència no es possible convertir directament la funció de transferència en el domini de Laplace donat que en el potencial de Morse, la força d'enllaç depèn del desplaçament segons una funció exponencial. En conseqüència, s'utilitzarà les senyals d'entrada i sortida del sistema en el domini del temps per obtenir un model d'aproximació en el domini de la freqüència.

#### 15.1.1. Sistema EDO

La segona llei de Newton estableix que el balanç de forces en un sistema és igual a la massa per l'acceleració. Donat que es simula el mode vibracional d'un enllaç O-H no enllaçat amb cap altra molècula, es simplifica amb la inexistència d'amortiment i per tant, no s'exerceixen forces d'interacció molecular sobre l'enllaç. Llavors, per a l'anàlisi de la dinàmica dels extrems de l'enllaç O-H, el sistema es defineix segons l'equació ( 75 ):

$$-F_{int}(x) = m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} \quad ( 75 )$$

Adicionalment, si es substitueix la força intramolecular de l'equació ( 43 ) en l'equació ( 75 ), s'obté:

$$-2D \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot x}) \cdot (\alpha \cdot e^{-\alpha \cdot x}) = m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} \quad ( 76 )$$

On:

- **D**: és l'energia màxima de l'enllaç amb el valor de  $1,8222 \cdot 10^{-18} \left[ \frac{kJ}{molècula} \right]$  segons [28].
- **$\alpha$** : és el paràmetre d'ajust del desplaçament amb el valor de  $0,0213498 \cdot 10^{+12} [m]$  segons [28].
- **x**: és el desplaçament de la longitud d'enllaç respecte la longitud d'equilibri [m]. El valor de la longitud d'equilibri de l'enllaç és  $95,72 \cdot 10^{-12} [m]$  segons [28].
- **m**: és la massa reduïda del sistema definida en l'equació ( 55 ) amb el valor de  $2,9752 \cdot 10^{-27} kg$ .
- $\frac{d^2x}{dt^2}$ : és l'acceleració del sistema [ $m^2/s$ ].

L'equació ( 76 ) representa el moviment intramolecular lliure donat que les condicions de contorn es simplifiquen a un ambient ideal on no existeixen forces retardadores externes actuant sobre la molècula i per tant un ambient en el que es propicia el moviment perpetu del sistema.



Dividint l'equació ( 76 ) entre la massa reduïda es troba l'equació diferencial següent:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2D}{m} \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot x}) \cdot (\alpha \cdot e^{-\alpha \cdot x}) = 0 \quad (77)$$

Reduint el model a un sistema de primer ordre s'obté:

$$\begin{cases} \dot{x} = dx \\ d\dot{x} = -\frac{2D}{m} \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot x}) \cdot (\alpha \cdot e^{-\alpha \cdot x}) \end{cases} \quad (78)$$

$$(79)$$

### 15.1.2. Condicions Inicials

Donat que l'estat fonamental és l'estat de mínima energia, les molècules vibren en aquest estat només quan estan als 0 K. La transició entre l'estat energètic fonamental i el primer estat excitat rep el nom de banda fonamental i a temperatura ambient el salt energètic correspon a  $200 \text{ cm}^{-1}$  [2]. En les molècules diatòmiques pesades com el  $\text{I}_2$  o  $\text{Br}_2$ , l'aportació energètica a temperatura ambient representa en gran proporció l'energia de la banda fonamental d'aquests elements ( $300 \text{ cm}^{-1}$  [2]). En conseqüència, a temperatura ambient la major part dels electrons es trobaran en els respectius estats excitats.

En canvi, en l'enllaç O-H de la molècula d'aigua, tal com s'ha vist en la Taula 2, vibra a freqüències majors, de l'ordre de  $3700 \text{ cm}^{-1}$  en funció del mode vibracional. Això implica que l'aportació energètica a temperatura ambient es insuficient per aportar el salt energètic corresponent a la banda fonamental i per tant, els electrons no es trobaran excitats a temperatura ambient.

Pel que fa a les condicions inicials del moviment vibracional de l'enllaç, aquestes queden definides segons l'energia tèrmica aportada a temperatura ambient. Quan l'energia total d'enllaç està en l'interval  $-D < E < 0$ , la partícula oscil·la entre dues posicions  $x_1$  i  $x_2$  al voltant de la posició d'equilibri estable  $x=0$ . Aquestes dues posicions són les arrels de substituir en l'equació ( 42 )  $V(x)=E$ , on  $E$  és l'energia tèrmica ambient  $\left(3,9726 \cdot 10^{-21} \frac{\text{J}}{\text{molècula}}\right)$  en sumatori a l'energia potencial mínima de l'enllaç  $\left(-D = -1,8222 \cdot 10^{-18} \frac{\text{J}}{\text{molècula}}\right)$ , resultant la següent expressió:

$$r_i = r_0 - \frac{1}{\alpha} \ln \left( 1 \pm \sqrt{\frac{E + D}{D}} \right) \quad (80)$$

Substituint els valors numèrics en l'equació anterior s'obté que els valors extrems de la longitud d'enllaç en condicions inicials són 93,5826 i 97,9597.

En els extrems del moviment vibracional, l'energia total es potencial per lo que el terme d'energia cinètica es nul. Ara bé, quan la partícula passa per la longitud d'enllaç d'equilibri, l'energia cinètica és màxima i s'anul·la l'energia potencial.

En la següent figura es mostra l'estat energètic en condicions inicials respecte la corba del potencial total:

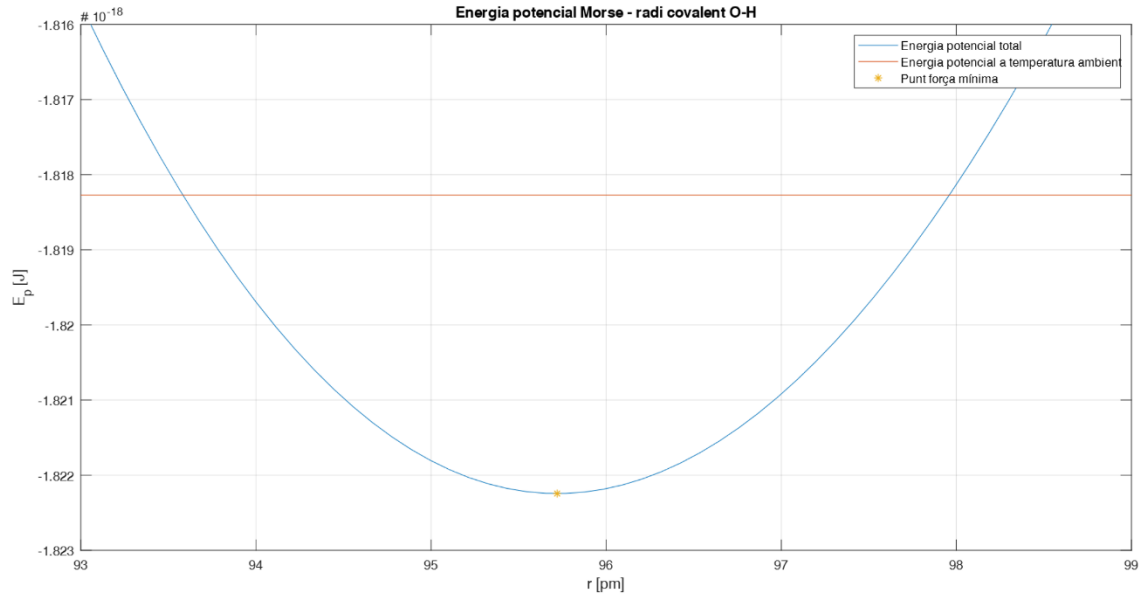


Figura 19. Energia potencial total [kJ] i energia en condicions inicials [kJ] de l'enllaç covalent de la molècula d'aigua en funció de la longitud d'enllaç [pm].

### 15.1.3. Solució en el domini temporal

Per tal de resoldre l'equació diferencial de les equacions ( 78 ) i ( 79 ) s'utilitza el mètode d'ordre variable implementat en l'entorn de Matlab® segons al funció "ode113" ja que resulta més eficient que "ode45" en sistemes amb toleràncies estrictes, o quan resulta complicat avaluar la funció de ODE.

Amb aquest mètode i marcant les condicions inicials de velocitat nul·la en l'extrem inferior de longitud d'enllaç de 93,5826 pm, s'obté la següent resposta temporal:

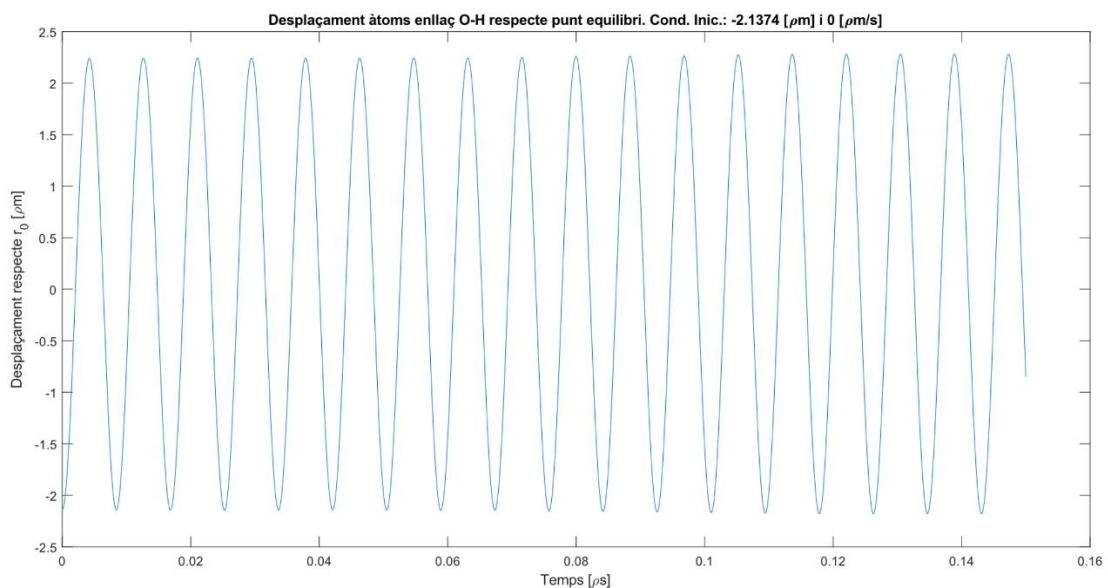


Figura 20. Desplaçament dels extrems de l'enllaç O-H respecte el punt d'equilibri [pm], donades les condicions inicials de posició i velocitat de -2,1374 pm i 0 pm/s, respectivament.

Donat que les oscil·lacions són properes al punt d'equilibri, la freqüència d'oscil·lació d'aquesta senyal coincideix a la freqüència natural del sistema ja calculada en el punt 12.2 la qual queda determinada pel potencial intramolecular i la massa reduïda de la molècula.

Per avaluar el moviment de l'enllaç davant una força elèctrica externa, s'afegeix en l'equació ( 79 ) la força externa en sumatori a la força d'enllaç. Donat que la força interna s'expressa en sentit negatiu, la força externa actua en sentit contrari a la d'enllaç.

En la següent figura es mostra la dinàmica del sistema davant una senyal elèctrica sinusoïdal de 5 THz aplicada teòricament a través d'un condensador de plaques paral·leles distanciades 1 mm i donades les condicions inicials anteriors:

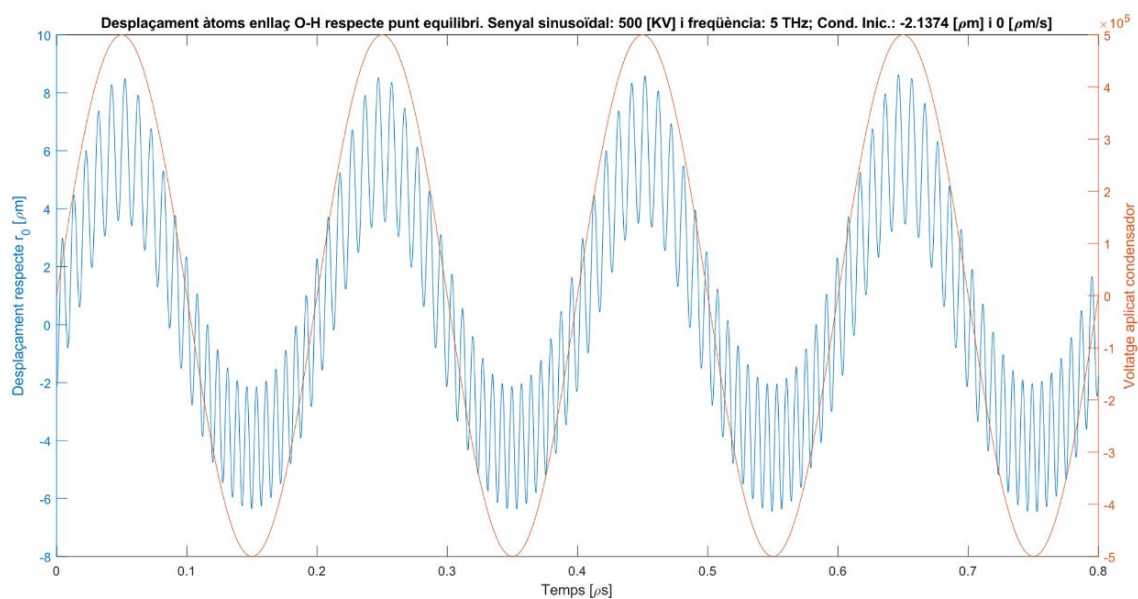


Figura 21. Desplaçament dels extrems de l'enllaç O-H respecte el punt d'equilibri [pm] en aplicar una força elèctrica externa i donades les condicions inicials de posició i velocitat de -2,1374 pm i 0 pm/s, respectivament.

En la Figura 21 s'observa que el moviment vibracional té dues velocitats d'oscil·lació; una d'alta freqüència i una de més baixa freqüència. L'oscil·lació més ràpida correspon a la freqüència natural del sistema i la seva amplitud queda modulada per l'oscil·lació de baixa freqüència. Aquesta darrera correspon a la freqüència de la senyal elèctrica externa degut a la interacció amb les carregues del dipol molecular. Altrament, s'observa com la longitud d'enllaç depèn proporcionalment de l'amplitud de la senyal externa alhora que els seus extrems es mantenen oscil·lants a la freqüència natural.

## 15.2. Modelat en el domini de la freqüència

### 15.2.1. Identificació del sistema

La identificació del sistema es fa mitjançant una metodologia basada en la construcció de models matemàtics usant mesures dels senyals d'entrada i de sortida. Aquesta metodologia es pot

aplicar en sistemes dinàmics donat que les senyals de sortida depenen de les senyals d'entrada i de les pròpies senyals de sortida retardades.

En el procés de mesura de dades convé tenir en compte certs aspectes que permetin capturar la dinàmica del sistema. D'una banda, es imprescindible que la freqüència de mostreig sigui com a mínim dues vegades la freqüència màxima d'oscil·lació del sistema. Això vol dir que la velocitat de la presa de dades ha de ser suficientment gran per incloure com a mínim dos punts del moviment de màxima velocitat del sistema. Si aquesta condició no es compleix la mostra no contindrà tot l'ample de banda del sistema estudiat. En el cas estudiat la freqüència de mostreig escollida és 10.000 vegades la freqüència màxima del sistema la qual correspon a la freqüència natural d'oscil·lació.

En el procés d'identificació del sistema primerament es requereix de la mesura dels senyals d'entrada i de sortida en el domini del temps. En el cas que ens ocupa s'utilitza una mostra de 600.000 valors els quals es representen en la Figura 22.

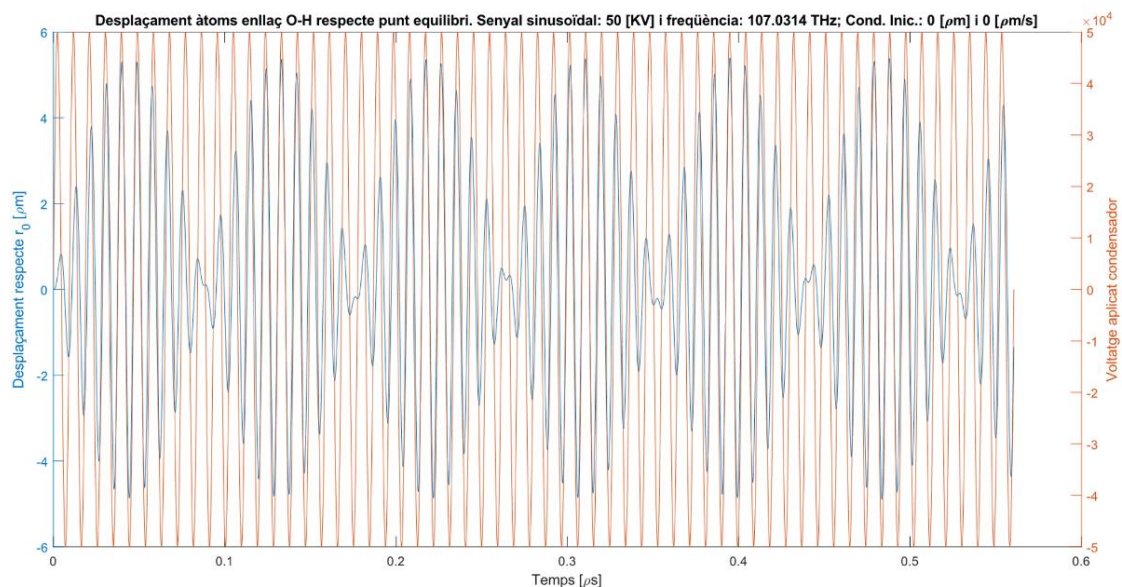


Figura 22. Dinàmica del moviment de l'enllaç en el domini del temps en aplicar una força elèctrica externa de 50 kV/mm i freqüència igual al 90% de la freqüència de ressonància.

Seguidament, cal seleccionar l'estructura del model amb el que es vol realitzar l'aproximació. Hi ha diferents models en funció de la linealitat i del grau de complexitat. Pel que fa a models lineals i amb un grau de complexitat baix es tenen els models ARX i de funció de transferència. Si s'augmenta el grau de complexitat es tenen els models polinomials ARMAX i Box-Jenkins. Si en canvi l'estructura de model és no lineal, es tenen els models no lineals de ARX i Hammerstein-Wiener.

Mitjançant l'eina "iddent" del software Matlab s'ha analitzat els valors de la primera meitat de la mostra i s'ha validat l'aproximació del model amb la segona meitat. Aquest anàlisi es realitza mitjançant un còmput iteratiu on s'ha comparat l'error comés per cadascun dels models anteriorment esmentats incloent en cadascun d'ells paràmetres per a diversos ordres del model.

Finalment, seleccionant el model més senzill i d'ordre més baix s'obté que els paràmetres que ajusten millor l'aproximació és amb el model ARMAX d'ordres polinomials  $n_a=2$ ,  $n_b=2$ ,  $n_c=2$  i

$n_k=1$ . En aquest cas l'encert de la simulació és del 89.9% respecte els valors mesurats tal com es mostra en la següent figura:

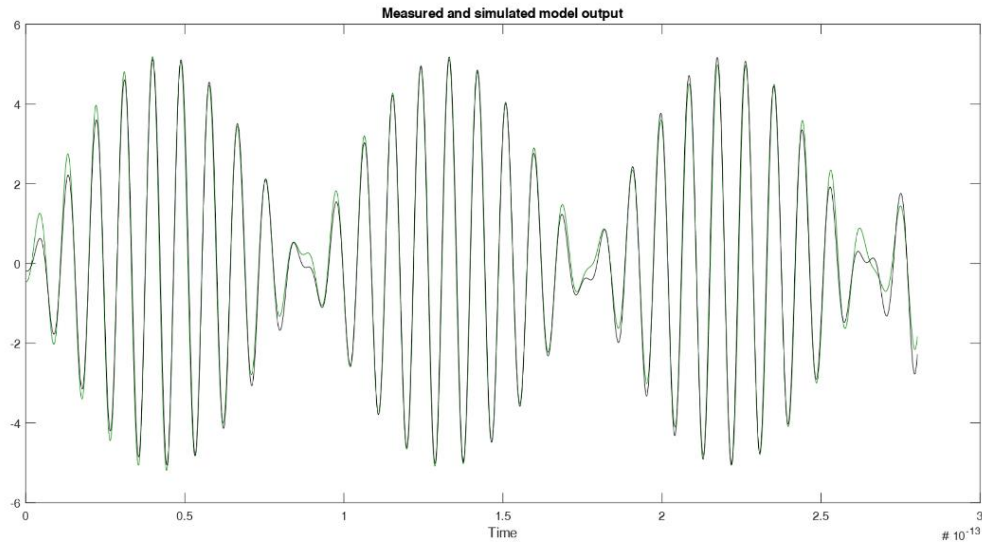


Figura 23. Sortida simulada pel model ARMAX i mesurada segons les senyals en verd i negre respectivament. Encert de l'aproximació del 89.9%.

### 15.2.2. Resposta en el domini de la freqüència

Segons el model ARMAX obtingut en l'apartat anterior s'obté la resposta en el domini de la freqüència mostrant el factor d'atenuació de la senyal d'entrada i l'angle de desfasament entre les senyals d'entrada i sortida del sistema en la primera i segona gràfica, respectivament:

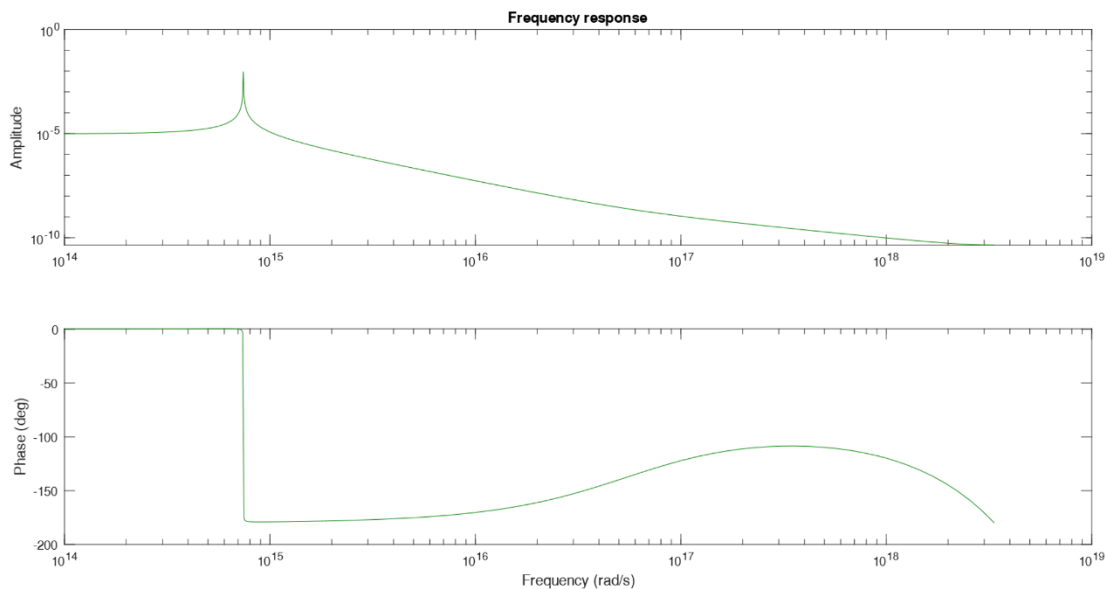


Figura 24. Amplitud i fase de la senyal de sortida en la simulació del sistema en el domini de la freqüència.

Es pot observar en la gràfica d'amplitud del senyal com el sistema presenta un pic d'amplificació que es concentra en un estret rang de freqüències. El punt màxim d'aquest interval correspon al valor de  $1,043 \cdot 10^{14}$  Hz, proper doncs al de ressonància calculat anteriorment segons

l'aproximació de segon ordre ( $1,1892 \cdot 10^{14}$  Hz). En aquest punt es dona la condició de màxima taxa d'absorció infraroja de l'enllaç i, com es habitual en els sistemes oscil·lants sota condició de ressonància, es produeix també un canvi de fase de  $180^\circ$  entre senyal d'entrada i sortida.

Per veure l'efecte de la ressonància en l'amplitud màxima de la distància d'enllaç, en la Figura 25 es mostra el desplaçament màxim respecte el punt d'equilibri quan s'aplica un camp elèctric de 50kV/mm en el temps d'anàlisi de 30 períodes de la senyal externa.

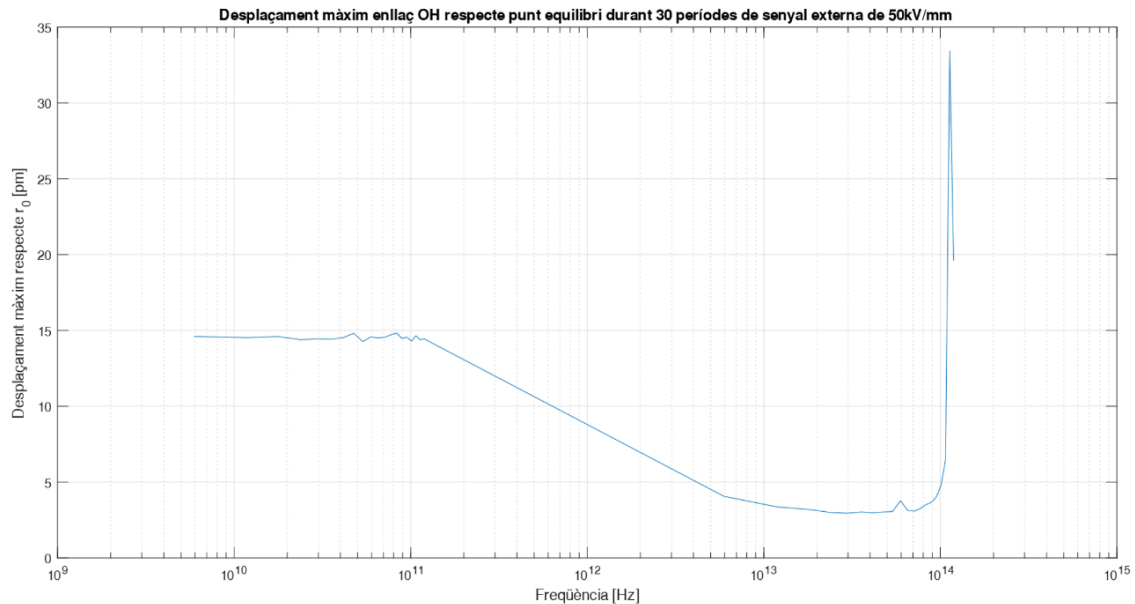


Figura 25. Desplaçament màxim respecte el punt d'equilibri de l'enllaç OH avaluant 30 períodes de senyal externa de 50kV/mm.

Es pot observar com d'abrupte és l'efecte de ressonància en l'amplitud màxima d'oscil·lació de l'enllaç. Alhora, per precisar l'amplitud del pic de ressonància es oportú estudiar la dinàmica del moviment només per a les freqüències que hi son més properes. Per a fer-ho s'analitza igualment durant el temps de 30 períodes la dinàmica del sistema i mitjançant un còmput iteratiu s'incrementa progressivament el potencial elèctric per tal de determinar el valor mínim que produeix la ruptura del enllaç en funció de la freqüència i distància interelectròdica. Els resultats obtinguts es mostren en la següent figura:

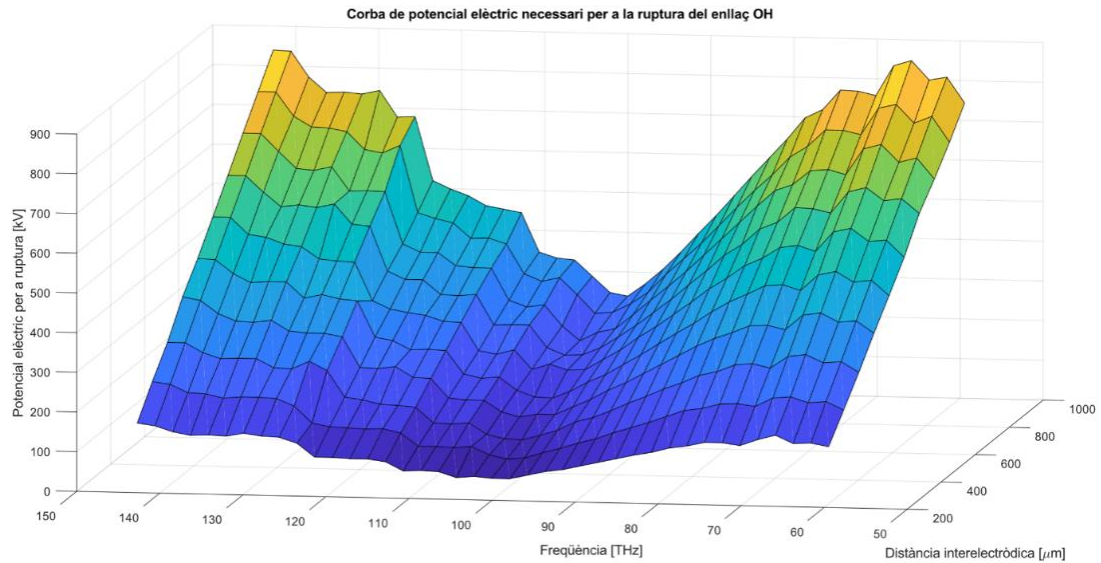


Figura 26. Corba de potencial elèctric requerit [kV] per a la ruptura de l'enllaç O-H analitzant 30 períodes de la senyal externa en funció de la freqüència [THz] i la distància interelectròica [ $\mu\text{m}$ ].

Es pot observar com el potencial elèctric requerit augmenta ràpidament a mesura que la freqüència de la senyal elèctrica externa s'allunya de la de ressonància. Amb una variació de la freqüència de al voltant del 30% el camp elèctric passa de 240 kV/mm (en ressonància) a més de 800 kV/mm.

D'altra banda, s'observa una dependència lineal del potencial elèctric requerit respecte la distància interelectròica de manera que el camp elèctric es manté constant al llarg de les diferents distàncies interelectròiques estudiades.



## 16. Voltatge mínim de ruptura dielèctrica de l'aigua

### 16.1. Voltatge mínim de ruptura per polarització

Donat que la força elèctrica externa requerida per a la ruptura de l'enllaç sense condició de ressonància ha de ser superior a la força d'enllaç, es procedeix a calcular el voltatge mínim a aplicar al condensador per a que es compleixi aquesta condició.

Per a fer-ho, es parteix de la força màxima que ofereix l'enllaç covalent, el valor de la qual és de  $1,94 \cdot 10^{-8}$  N (calculat en l'apartat 12.1). Seguidament s'igualava a l'equació (74) i s'obté el valor de voltatge mínim en funció de la distància de plaques del condensador. El resultat es mostra en la gràfica següent:

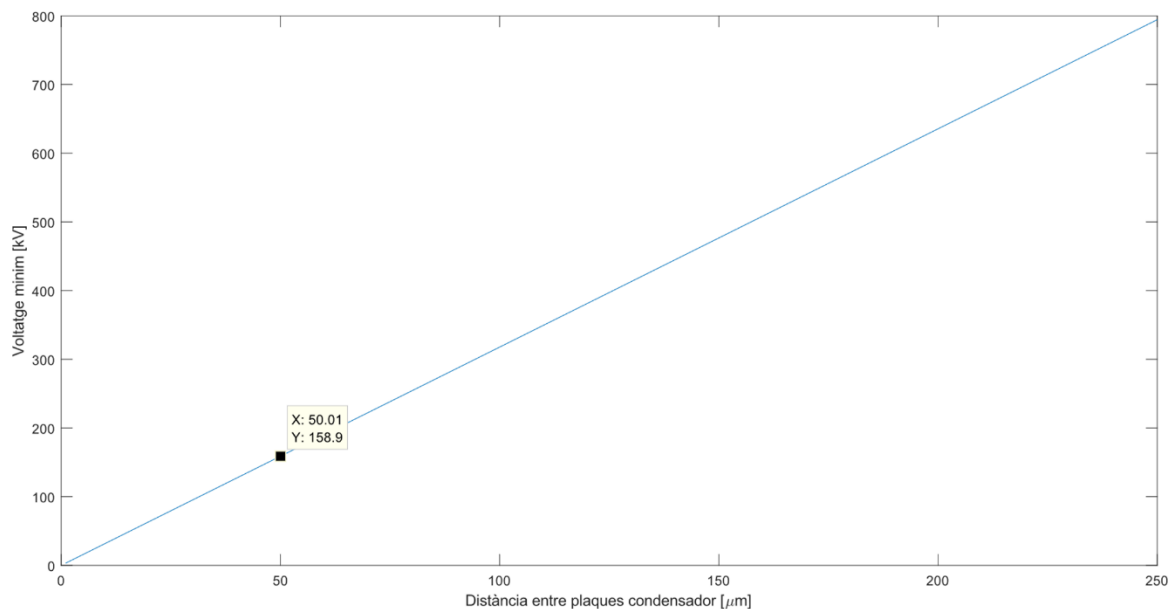


Figura 27. Voltatge mínim a aplicar al condensador per tal d'exercir una força igual a la màxima de l'enllaç covalent de l'aigua.

Es pot observar en l'etiqueta a mode d'exemple que el voltatge mínim per a la ruptura de l'enllaç en una separació de  $50 \mu\text{m}$  són 159 kV. La gràfica mostrada és de primer grau donat que l'equació (74) mostra una dependència lineal del voltatge respecte la distància entre plaques.

### 16.2. Rigidesa dielèctrica experimental

S. Thivya *et al.* [57] varen trobar experimentalment que el camp elèctric mínim de ruptura dielèctrica de l'aigua és ordres de magnitud inferior al que ofereix la molècula davant l'efecte de polarització pura. En l'article es descriu que el camp elèctric s'aplica mitjançant elèctrodes en contacte directe amb l'aigua obtenint el valor de ruptura de aproximadament 50kV/mm en funció de la pressió i dels sòlids dissolts en l'aigua [57].



Això implica que abans que es pugui desenvolupar la ruptura per polarització apareix un altre mecanisme de ruptura dielèctrica en la banda de conducció de l'aigua associat amb un fenomen de naturalesa plasmàtica. En general s'utilitzen dos principals mecanismes per a descriure la iniciació del plasma: la iniciació i propagació ajudada per la formació de bombolles de gas macroscòpiques, i, la ionització per impacte directe en la fase líquida (mecanisme de ruptura explicats en l'apartat 17).

En la Figura 28 es mostren 4 fotogrames que mostren el canal de descàrrega propagat en l'aigua mitjançant l'amplificació de la luminescència natural del fenomen per a una intensitat de camp de al voltant de 40 kV/mm [56].

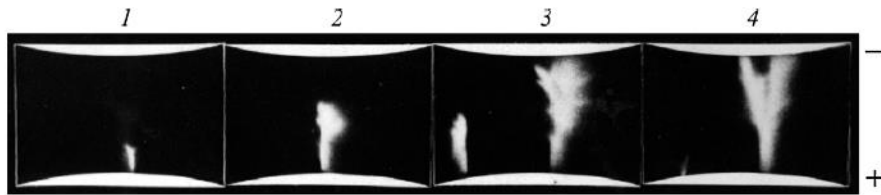


Figura 28. Fotogrames de la luminescència natural del canal de descàrrega en l'aigua destil·lada. Els quadres 1 i 2 corresponen a 35 i 18 ns abans de la ruptura, i els quadres 3 i 4 coincideixen just abans i després de la ruptura dielèctrica [56].

Es pot veure que la descàrrega elèctrica s'inicia en l'elèctrode positiu, i la velocitat mitjana de la seva propagació en la bretxa és de  $\sim 1.5 \cdot 10^7$  cm/s (0.1% de la velocitat de la llum), augmentant a mesura que s'acosta al càtode.

D'altra banda, Alkhimov et al. [56] no van observar luminescència fins que es produeix la ruptura dielèctrica amb la formació del canal de descàrrega. Aquest no apareix fins 200-250 ns després de l'aplicació del voltatge, moment en el que el canal arriba a l'elèctrode negatiu i es produeix una forta caiguda de tensió tal com mostra la Figura 29.

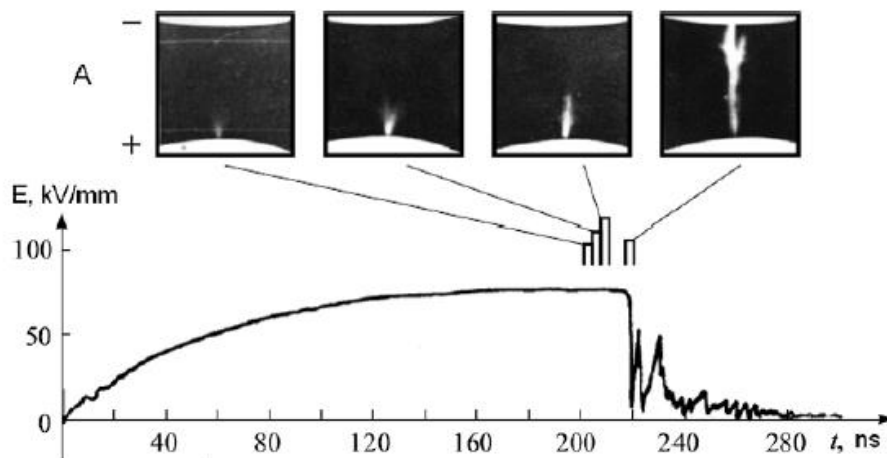


Figura 29. Fenòmens de pre-ruptura en aigua destil·lada amb resistència específica  $\rho \sim 10^7$   $\Omega$ /cm i distància interelectròdica de 2 mm [56].

Ara bé, el voltatge de ruptura de l'aigua no es constant, sinó que depèn de diversos factors com la naturalesa de l'aigua, la geometria dels elèctrodes, la polaritat del voltatge aplicat, la longitud de l'espai interelectròdic, el material dels elèctrodes, etc.

En l'article de Thivya *et al.* [57], es determina experimentalment el potencial elèctric mínim per a la ruptura de l'aigua segons la seva conductivitat iònica i la geometria dels elèctrodes quan s'hi s'aplica un impuls de voltatge. En la Figura 30 es mostra el potencial mínim de ruptura en funció del temps des de l'aplicació del voltatge, utilitzant elèctrodes pla-paral·lels, fins que es produeix la ruptura dielèctrica de l'aigua destil·lada.

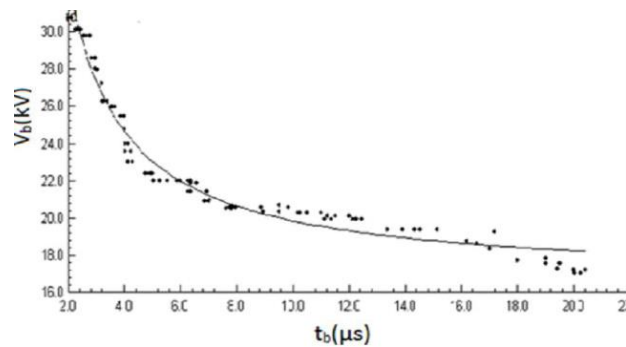


Figura 30. Característiques V-t de l'aigua destil·lada sota impuls positiu a  $d=1\text{mm}$  [57].

Es pot observar com el voltatge mínim de ruptura de l'aigua a 1mm de separació en el voltatge d'impuls positiu és de aproximadament 19 kV amb un temps de ruptura de 17  $\mu s$ . A mesura que el voltatge s'incrementa per sobre del voltatge mínim de ruptura, el temps de ruptura comença a disminuir gradualment fins a valors de 30 kV amb un temps de ruptura de 2  $\mu s$ . D'altra banda, en l'article [57] també es prova que el voltatge de ruptura tant per aigua destil·lada com de l'aixeta, és més alt sota un impuls positiu que sota un impuls negatiu.

## 17. Mecanismes de ruptura dielèctrica

La pèrdua de les propietats dielèctriques per una mostra d'aïllant ja sigui en estat gasós, líquid o sòlid com a resultat de l'aplicació d'un camp elèctric major que una certa magnitud crítica es denomina ruptura dielèctrica. La magnitud crítica del camp elèctric en el qual es produeix la ruptura d'un material es denomina força dielèctrica del material (o voltatge de ruptura). La intensitat dielèctrica d'un material depèn del gruix de la mostra, de la forma de l'elèctrode, de la velocitat de l'augment de la tensió aplicada, de la forma de la corba de tensió enfront de la de temps, i si el dielèctric és un sòlid, també el mitjà que envolta la mostra [40].

D'acord a l'estructura electrònica dels materials aïllants, els electrons tenen la mobilitat restringida donat que es troben fixats en els diferents nivells energètics de les orbites atòmiques. Ara bé, en funció de la radiació externa es poden generar electrons lliures i ions portadors de càrrega però donat que la concentració d'equilibri d'aquestes partícules a pressió normal és baixa, la conductivitat elèctrica es gairebé nul·la.

Ara bé, quan un aïllant es sotmet a un camp elèctric prou fort, es produeix un procés de ionització i polarització del medi amb una força elèctrica direccionada cap al lloc de tensió màxima [49]. Els electrons lliures que apareixen poden adquirir energia cinètica al llarg del seu camí lliure prou gran com per a ionitzar més molècules. Si les noves partícules carregades tenen suficient energia per ionitzar més molècules, apareix un procés similar a una allau que porta a la formació entre els elèctrodes de canals de plasma conductor. Com a resultat es produeix la ruptura dielèctrica del medi i la resistència elèctrica de l'espai entre els elèctrodes disminueix pràcticament a zero.

Si un líquid conté impureses en forma de petites bombolles gasoses, la ruptura es produeix abans donat que tenen una menor rigidesa dielèctrica [50]. Com a resultat del fort camp elèctric, es produeix un escalfament del líquid i en els llocs amb major densitat de corrent, el líquid bull, la grandària de les bombolles de gas augmenta, es fusionen i formen canals conductius entre els elèctrodes. [40]

Ahora, la presencia de partícules sòlides té també un efecte important en la ruptura elèctrica ja que poden ser polaritzades causant una permitivitat més alta del camp elèctric en el líquid. [50]

### 17.1. Ruptura dielèctrica: formació de plasma

#### 17.1.1. Fenòmens de plasma i descàrrega

El plasma és l'estat ionitzat de la matèria originat quan els seus àtoms sofreixen una adquisició o pèrdua d'electrons. Això requereix sotmetre a l'àtom a una força elèctrica capaç d'aportar una energia major a la de l'enllaç que uneix un electró a un àtom o molècula. Una forma artificial de produir-ho és sotmetent la molècula a temperatura i imposant un camp elèctric més intens que el suportat per la seva rigidesa dielèctrica.

Una vegada es produeix la ionització del compost, aquest perd la seva característica de ser un material no conductor i es comporta com un mitjà conductor, donant lloc al corrent elèctric. A causa de la diferència de massa entre els electrons i els ions positius, els electrons són els principals portadors de càrrega amb els quals s'interactua amb un elèctric extern. La velocitat

dels electrons pot arribar a ser de l'ordre de 16.800 m/s a 6.000 K quan el camp elèctric extern és de 600 V/mm [54].

La Figura 31 mostra el comportament típic del corrent de voltatge durant la descàrrega. Els paràmetres que determinen les condicions de descàrrega inclouen el tipus de matèria a ionitzar, la forma i disposició dels elèctrodes i la forma del senyal del voltatge imposat. Addicionalment, el valor del voltatge de ruptura depèn de la pressió del sistema i de la distància entre els elèctrodes.

La naturalesa d'aquesta descàrrega s'explica en la teoria de la descàrrega de Townsend ja que és apropiada per als fenòmens de descàrrega de baixa pressió [24].

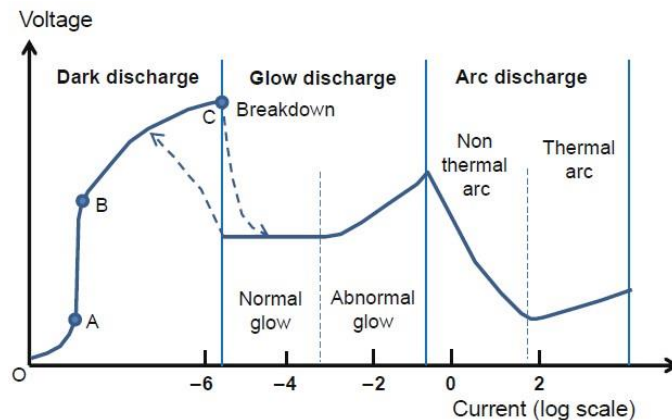


Figura 31. Comportament típic de voltatge-intensitat en el procés de descàrrega [24].

A partir d'un cert valor de tensió en l'espai interelectròdic i en funció de la temperatura del sistema, s'inicien les pèrdues dielèctriques del aïllant. El valor mínim de voltatge pot veure's també influït per la presència de irregularitats en la superfície del elèctrode donant lloc a gradients locals del camp elèctric.

En el primer interval de 0 a A el corrent augmenta a mesura que s'incrementa el voltatge aplicat donat que els ions i els electrons s'acceleren i el nombre d'electrons adsorbits per l'elèctrode oposat augmenta. L'augment de corrent implica que el nombre d'electrons eliminats per difusió, fixació i recombinació disminueixi.

No obstant això, una vegada que el corrent s'acosta a un determinat valor, deixa d'augmentar perquè el procés de ionització és limitat; això dona lloc a un augment continu del voltatge sense que augmenti el corrent (A a B en la Figura 31).

Una vegada la intensitat de camp elèctric s'acosta al límit dielèctric del compost (B a C en la Figura 31), la seva resistència disminueix i els electrons poden accelerar-se per sobre de la velocitat de ionització i produir electrons addicionals en col·lisionar amb molècules o àtoms neutres. Per la naturalesa d'aquest procés la conductivitat electrolítica del medi no és uniforme per lo que apareix una variació del gradient elèctric dins del medi aïllant [55].

Un augment continu del voltatge aplicat fa que els electrons s'incrementin i comença l'anomenada allau d'electrons. El corrent augmenta bruscament en aquest moment, donant lloc a la ruptura dielèctrica del material. Tot seguit la descàrrega procedeix a l'etapa de resplendor i posteriorment a l'etapa d'arc [24].

### 17.1.2. Definició i classificació de plasma

A causa del moviment dels electrons amb el camp elèctric, l'energia obtinguda per l'electró entre col·lisions es pot expressar com:

$$E_e = e \cdot E \cdot l \quad (81)$$

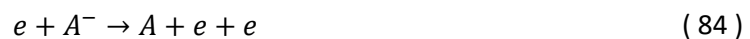
On:

- $E_e$  és l'energia obtinguda per l'electró entre col·lisions [J];
- $e$  és la càrrega elèctrica d'un electró [C];
- $E$  és el camp elèctric [V/mm];
- $L$  és la distància recorreguda [mm];

Segons l'estat d'equilibri termodinàmic del plasma, aquest es pot classificar per plasma tèrmic o no tèrmic si la temperatura en la zona de descàrrega és uniforme o no, respectivament. En el plasma tèrmic els processos de ionització produïts depenen de la temperatura mentre que en el plasma no tèrmic el procés s'inicia per l'energia dels electrons i no depèn de la temperatura pel que les partícules tenen diferents estats energètics.

### 17.1.3. Cinètica del plasma en els processos químics

Hi ha 5 tipus de reaccions més representatives provocades per l'impacte dels electrons en la formació del plasma. La primera és la reacció de ionització (eq. (82)) en el procés del qual un àtom o molècula perd un electró per l'impacte directe d'un altre. En la reacció d'intercanvi d'electrons (eq. (83)) es pot donar entre els ions i les molècules que entrin en el procés de col·lisió. La reacció de desunió (eq. (84)) es dona en quan els ions negatius perden un electró durant una col·lisió amb un electró o una espècie excitada. En canvi, en el procés d'unió (eq. (85)), l'àtom en moviment es veu absorbit per un àtom o molècula originant un ió amb càrrega negativa (anió). Finalment, el procés d'excitació es dona quan en el procés de col·lisió l'àtom o molècula no guanya suficient energia per a la ionització amb el que es provoca un canvi en l'estat d'energia canviant el seu grau de llibertat.



## 17.2. Fonts de plasma utilitzades en la producció d'hidrogen

Els mètodes de generació de plasma poden ser classificats segons la forma i la disposició dels elèctrodes i el tipus de camp elèctric aplicat. És important conèixer-los ja que per a cada tipus de generació s'estableixen plasmes en diferents condicions de camp elèctric i amb diferents

propietats de temperatura, densitat energètica, reactivitats químiques o graus tèrmics d'activació, entre altres.

Depenent de la forma dels elèctrodes, el plasma pot ser classificat principalment com a descàrrega de corona, descàrrega de barrera dielèctrica (DBD) o arc de lliscament. D'altra banda, depenent del tipus de camp elèctric, el plasma pot ser classificat segons si és de corrent continu (DC), de corrent altern (AC), de microones o de radiofreqüència (RF).

#### 17.2.1. Descàrrega de corona

La descàrrega de la corona es refereix a la que va des d'un elèctrode d'alta curvatura a un elèctrode oposat de menor curvatura o fins i tot pla. Les configuracions típiques són la de punt a placa i de cable a cilindre.

Comparada amb la configuració de descàrrega de barrera dielèctrica, la descàrrega de la corona produeix una energia d'electrons relativament alta i és espacialment no uniforme. En comparació amb un plasma tèrmic com un plasma d'arc, la temperatura dels electrons és més alta però la densitat d'electrons és menor.

#### 17.2.2. Descàrrega de barrera dielèctrica

La descàrrega de barrera dielèctrica o DBD es basa a interposar una o diverses capes de material dielèctric entre els elèctrodes de manera que s'impedeix la transició d'arc entre elèctrodes. Addicionalment, l'ús de la capa de dielèctric suprimeix l'acumulació de càrrega en la superfície de l'elèctrode i l'energia aportada als electrons és lleugerament més baixa que la produïda per una descàrrega de corona. Aquesta configuració és l'àmpliament utilitzada per a la generació d'ozó.

#### 17.2.3. Arc de lliscament

La configuració dels elèctrodes es caracteritza per tenir una distància creixent entre ells de manera que la descàrrega es produeix en el punt de menor distància i es desplaça cap a l'exterior al llarg del recorregut. Els electrons en aquest cas tenen una energia relativament baixa però la densitat d'electrons és molt major en comparació amb les anteriors configuracions.

## 18. Requeriments constructius condensador

Donat que el fenomen estudiat es basa en l'efecte de polarització, es precis utilitzar la configuració amb barrera dielèctrica per mirar de retardar l'aparició del canal plasmàtic que produeix la ruptura dielèctrica. Aquesta configuració es basa en recobrir la superfície dels elèctrodes amb un material aïllant elèctric per dificultar la transmissió directa d'electrons a l'aigua per dificultar la ionització de la molècula abans de la ruptura per polarització.

Alhora, per garantir una distància constant entre els elèctrodes paral·lels del condensador s'opta també per l'ús d'aquest material aïllant com a separador entre les superfícies. Aquest material aïllant ha de complir doncs amb dues funcionalitats principals:

- Aïllar elèctricament els dos elèctrodes i, per tant, necessita tenir la rigidesa dielèctrica suficient per tal de suportar el camp elèctric aplicat.
- Conformar una làmina el més prima possible per tal de minimitzar el voltatge requerit pel camp elèctric desitjat, disminuint així els requeriments i complexitat del transformador d'alt voltatge.

Les excel·lents propietats dielèctriques fan del cristall de quars un material ideal per a aquesta aplicació ja que les corrents elèctriques només poden fluir a través d'impureses iòniques en moviment, i tal contaminació és marginal en el cristall de quars. Per tant, té una conductivitat mínima i ofereix una resistència d'aïllament elèctric molt alta complint el requisit essencial per a aquesta aplicació. El cristall de quars és la forma cristal·lina més comuna de la sílice, la qual està composta d'òxid de silici (IV) o diòxid de silici ( $\text{SiO}_2$ ) que sense impureses és un dels materials amb la rigidesa dielèctrica més elevada: 470-670 kV/mm [40].

Comercialment aquest material es pot trobar fabricat a partir d'un procés de síntesi de la sílice fosa de manera que s'aconsegueix un material de diòxid de silici ( $\text{SiO}_2$ ) amorf cristal·lí gairebé sense cap impuresa. Ara bé, comercialment és difícil trobar aquest material conformat en làmines de menys de 0.5 mm de gruix [41]. Si en el procés de fabricació el material no és de síntesi, el percentatge d'impureses augmenta causant una disminució de la seva rigidesa dielèctrica fins a 50 kV/mm [42,43].

Finalment, es pot trobar materials cristal·lins composts per borosilicat amb gruixos estàndard molt prims, de fins a 0,030 mm, però la composició d'aquests materials fa que la seva rigidesa dielèctrica es redueixi encara més fins als 20-40 kV/mm [40].

El segon conjunt de materials dielèctrics amb la rigidesa dielèctrica més elevada són els materials polimèrics, i pel que fa al seu gruix, hi ha interès en les cintes i pel·lícules aïllants.

D'entre diversos materials del fabricant DuPont s'han destacat les pel·lícules de poliamida amb el producte registrat com Kapton® i les pel·lícules de fluoroplàstic amb el producte registrat com Teflon®.

Pel que fa al Kapton® es té gruixos estàndard des de 12.7  $\mu\text{m}$  i rigidesa dielèctrica de fins a 236 kV/mm [44]. Pel que fa al Teflon® aconseguim una rigidesa dielèctrica límit de 260 kV/mm per a la pel·lícula de 0.025 mm [45,46]. Per a caracteritzar el límit de ruptura dielèctrica dels materials aïllants i evitar la ruptura prematura, el fabricant DuPont utilitza una rampa de 500 V/s [45].



De entre aquests materials, es considera que el producte més adient per als propòsits funcionals és la pel·lícula de Teflon® de 0.025 mm [46] amb rigidesa dielèctrica de 260 kV/mm. Ara bé, per dissociar l'enllaç mitjançant un camp elèctric inferior al límit de 260 kV/mm, es requereix de la condició de ressonància sent el camp elèctric requerit de 240 kV/mm (Figura 26).



## 19. Conclusions

En el present treball es fa un anàlisi de les condicions externes necessàries per al fenomen de polarització de la molècula d'aigua en formar hidrogen i oxigen amb l'objectiu d'evitar l'ús de materials cars en els elèctrodes.

Considerant el mode vibracional intramolecular  $v_1$ , es determina que la freqüència d'oscil·lació pròpia de l'enllaç covalent té el valor de  $3715\text{ cm}^{-1}$ . Aquest nombre d'ona correspon a una freqüència de  $1,1 \cdot 10^{14}\text{ Hz}$ , caracteritzada per una longitud d'ona de  $2,7\text{ }\mu\text{m}$  corresponent doncs a l'espectre d'infraroig. Degut a que aquest valor és molt superior a la velocitat màxima de commutació realitzada per un transistor, no es possible generar el camp elèctric pulsatiu capaç de fer entrar la molècula en ressonància a aquesta freqüència.

Mitjançant l'anàlisi de la dinàmica del moviment de l'enllaç entre l'hidrogen i oxigen, el camp elèctric requerit per a la ruptura del enllaç per polarització i sota condició de ressonància és de  $240\text{ kV/mm}$  respecte  $800\text{ kV/mm}$  que pot requerir en altres freqüències.

En articles experimentals sobre ruptura dielèctrica de l'aigua es troba que en l'aigua destil·lada es produeix un canal de conducció entre elèctrodes quan el camp elèctric és de l'ordre de  $50\text{ kV/mm}$ . Per tant, per poder dissociar la molècula per polarització mitjançant un camp elèctric extern es precis utilitzar la configuració amb barrera dielèctrica per provar de retardar l'aparició del canal plasmàtic que produeix la ruptura dielèctrica ja que impossibilita l'augment al potencial requerit.

El material aïllant utilitzat en el condensador per a la configuració en barrera dielèctrica és la pel·lícula de Teflon de  $0,025\text{ mm}$  amb rigidesa dielèctrica de  $260\text{ kV/mm}$ . Ara bé, per dissociar l'enllaç mitjançant un camp elèctric inferior al seu límit de ruptura dielèctrica ( $260\text{ kV/mm}$ ), es requereix igualment de la condició de ressonància per no sobrepassar aquest límit del material.

Alternativament, per disminuir la freqüència a un rang admissible d'operació en els sistemes d'electrònica de potència es necessitaria disposar d'un material per recobrir els elèctrodes amb suficient rigidesa dielèctrica com per poder suportar el camp elèctric requerit en no ressonància.

## 20. Agraïments

M'agradaria expressar la meva gratitud a totes les persones que amb el seu suport tant tècnic com personal han contribuït en fer possible la realització d'aquest treball fi de màster.

En especial als integrants del grup d'investigació amb els qui he treballat i m'han recolzat amb el projecte. Agraeixo doncs, explícitament l'esforç i dedicació al Jèrôme Barrau, Joan Ignasi Rosell, Manel Ibáñez, Gerard Laguna, Montse Vilarrubí, Gemma Antoni i Francesc Majós.

Donar gràcies també a l'Escola Politècnica Superior de Lleida per l'aportació fonamental al meu coneixement en l'àmbit de l'enginyeria i en especial, a la meua parella, família i amics per tot el recolzament, comprensió i ajuda, no només en el projecte, sinó en tota l'etapa que hi ha al darrera.

## 21. Referencies

- [1] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. n.d. Principales Elementos Del Acuerdo De París. [Online]. Available at: <<https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/naciones-unidas/elmentos-acuerdo-paris.aspx>> [Accessed 16 May 2020].
- [2] M. Tomescu, "Energía renovable: la clave para un futuro con bajas emisiones de carbono en Europa", European Environment Agency, 2020. [Online]. Available at: <https://www.eea.europa.eu/es/articles/energia-renovable-la-clave-para>. [Accessed: 09- Jun- 2020].
- [3] IRENA (2017), RETHinking Energy 2017: Accelerating the global energy transformation. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi
- [4] FCH2JU, "FUEL CELLS and HYDROGEN 2 JOINT UNDERTAKING Annual Work Plan," no. 104, 2016, [Online]. Available: [http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/documents/FCH2\\_JU\\_2016\\_AWP\\_and\\_Budget\\_en\\_0.pdf](http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/documents/FCH2_JU_2016_AWP_and_Budget_en_0.pdf).
- [5] "CORDIS | European Commission", Cordis.europa.eu, 2013. [Online]. Available: <https://cordis.europa.eu/project/id/213009/reporting/es>. [Accessed: 22- Apr- 2020].
- [6] IRENA (2018), Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [7] FCH2JU, "FUEL CELLS and HYDROGEN 2 JOINT UNDERTAKING Annual Work Plan," no. 136, 2017, [Online]. Available: [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH2%20JU%202017%20AWP%20and%20Budget\\_FINAL-20122016-Clean%20%28ID%202892681%29\\_0.pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCH2%20JU%202017%20AWP%20and%20Budget_FINAL-20122016-Clean%20%28ID%202892681%29_0.pdf)
- [8] National Renewable Energy Laboratory. (2004). Technology Brief : Analysis of Current-Day Commercial Electrolyzers. U.S. Department of Energy Office, 2. <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36705.pdf>
- [9] J. Eichman, A. Townsend, and M. Melaina, "Economic Assessment of Hydrogen Technologies Participating in California Electricity Markets," Natl. Renew. Energy Lab., no. February, p. 31, 2016, [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/65856.pdf>
- [10] S. Bourne, "The future of fuel: The future of hydrogen," Fuel Cells Bull., vol. 2019, no. 1, pp. 12–15, 2019, doi: 10.1016/S1464-2859(12)70027-5.
- [11] "Renewable Electrolysis | Hydrogen and Fuel Cells | NREL", Nrel.gov. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/hydrogen/renewable-electrolysis.html>. [Accessed: 27- Apr- 2020].
- [12] Hydrogen Roadmap Europe (FCH JU,2019)

- [13] "Atmospheric Alkaline Electrolyser | Nel Hydrogen", Nel Hydrogen, 2020. [Online]. Available: <https://nelhydrogen.com/product/atmospheric-alkaline-electrolyser-a-series/>. [Accessed: 11- Jun- 2020].
- [14] Ivy, J. (2004). Summary of electrolytic hydrogen production. Small, September, 2004.; National Renewable Energy Laboratory. [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35948.pdf>
- [15] "El Hidrógeno. Los números del hidrógeno", Asociación Española del Hidrógeno. [Online]. Available: [http://www.aeh2.org/index.php?option=com\\_content&view=category&layout=blog&id=44&Itemid=41&lang=es](http://www.aeh2.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=44&Itemid=41&lang=es). [Accessed: 14- Feb- 2020].
- [16] D. P. C. C. L. E. Y. N. to K. in 20 Weeks, "The hydrogen strategy for a climate-neutral Europe," Dk, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2020, Available: [https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen\\_strategy.pdf](https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen_strategy.pdf)
- [17] S. Bourne, "The future of fuel: The future of hydrogen," Fuel Cells Bull., vol. 2019, no. 1, pp. 12–15, 2012, doi: 10.1016/S1464-2859(12)70027-5.
- [18] Marcogaz, "Overview of Available Test Results and Regulatory Limits for Hydrogen Admission into Existing Natural Gas Infrastructure and End Use," pp. 1–8, 2019.
- [19] Altfeld, K., & Pinchbeck, D. (2013). Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems. Gas for Energy, March/2013.
- [20] "HIGGS, un proyecto clave para impulsar la descarbonización en Europa coordinado por la Fundación Hidrógeno Aragón | FUNDACIÓN HIDRÓGENO", FUNDACIÓN PARA EL DESARROLLO DELAS NUEVAS TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO EN ARAGÓN, 2020. [Online]. Available: <https://hidrogenoaragon.org/es/higgs-un-proyecto-clave-para-impulsar-la-descarbonizacion-en-europa-coordinado-por-la-fundacion-hidrogeno-aragon/>. [Accessed: 05- May- 2020].
- [21] "Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable," 2020. [Online]. Available: <https://energia.gob.es/es-Participacion/Paginas/DetalleParticipacionPublica.aspx?k=337>
- [22] Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, "Hydrogen Europe," Hydrog. Transp. Distrib., 2019, [Online]. Available: <https://hydrogeneurope.eu/hydrogen-transport-distribution>.
- [23] H. Council, "Hydrogen Scaling Up," J. Child Psychol. Psychiatry Allied Discip., vol. 50, no. 10, pp. 1218–1226, 2017, doi: 10.1111/j.1469-7610.2009.02115.x.
- [24] V. Subramani, A. Basile, T. Nejat Veziroglu, Compendium of Hydrogen Energy Volume 1: Hydrogen Production and Purification. 2015.
- [25] Tokio Ohta, T. Nejat Veziroglu, ENERGY CARRIERS AND CONVERSION SYSTEMS - Energy Carriers and Conversion Systems with Emphasis on Hydrogen

- [26] I. y C. Ministerio de Economía, "El hidrógeno en el Marco de Acción Nacional de energías alternativas en el transporte," *Jorn. técnica "El hidrógeno en el Transp. infraestructuras y vehículos"* Madrid, 1 marzo 2017, pp. 1–17, 2017.
- [27] "Comité: CTN 181 TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO", UNE - Asociación Española de Normalización, 2020. [Online]. Available: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/comites-tecnicos-de-normalizacion/comite/?c=CTN%20181>. [Accessed: 07-May- 2020].
- [28] J. R. Reimers and R. O. Watts, "The structure and vibrational spectra of small clusters of water molecules," *Chem. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 83–112, 1984, doi: 10.1016/S0301-0104(84)85175-7.
- [29] M. F. Vernon, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, J. M. Lisy, Y. R. Shen, and Y. T. Lee, "Infrared vibrational predissociation spectroscopy of water clusters by the crossed laser-molecular beam technique," *J. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 1, pp. 47–57, 1982, doi: 10.1063/1.443631.
- [30] T. R. Dyke, K. M. Mack, and J. S. Muentner, "The structure of water dimer from molecular beam electric resonance spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 66, no. 2, pp. 498–510, 1977, doi: 10.1063/1.433969.
- [31] V. V. Mitin, D. I. Sementsov, N. Z. Vagidov, V. V. Mitin, D. I. Sementsov, and N. Z. Vagidov, *Electromagnetic fields and waves*. 2012.
- [32] M. Alonso; E. J Finn; C. A. Heras; J. A Barreto, "Campos y ondas", Física. Vol. II, 2001.
- [33] P. Pyykkö and M. Atsumi, "Molecular single-bond covalent radii for elements 1-118," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 15, no. 1, pp. 186–197, 2009, doi: 10.1002/chem.200800987.
- [34] R. U. P, "Características eléctricas de la superficie de la Tierra Serie P," vol. 4, 2017. Available in: [https://www.itu.int/dms\\_pubrec/itu-r/rec/p/R-REC-P.527-4-201706-S!!PDF-S.pdf](https://www.itu.int/dms_pubrec/itu-r/rec/p/R-REC-P.527-4-201706-S!!PDF-S.pdf)
- [35] A. Troiano, E. Pasero, and L. Mesin, "An innovative water and ice detection system for monitoring road and runway surfaces," 6th Conf. Ph.D. Res. Microelectron. Electron. PRIME 2010, no. August, 2010.
- [36] "Permitividad relativa - Relative permittivity - qaz.wiki", Wikipedia, 2020. [Online]. Available: [https://es.qwe.wiki/wiki/Relative\\_permittivity](https://es.qwe.wiki/wiki/Relative_permittivity). [Accessed: 09- Feb- 2020].
- [37] T. Martín Blas and A. Serrano Fernández, "Electrostática. Ley de Gauss", *Www2.montes.upm.es*, 2014. [Online]. Available: <http://www2.montes.upm.es/dptos/digfa/cfisica/electro/gauss.html>. [Accessed: 15-Jan- 2020].
- [38] Stanley A. Meyer, "Method for the production of a fuel gas", US 4,936,961 A, 1990.
- [39] "Polaridad y puentes de hidrógeno en la molécula del agua - Curso para la UNAM", *Curso para la UNAM*, 2020. [Online]. Available: <https://cursoparalaunam.com/polaridad-y-puentes-de-hidrogeno-en-la-molecula-del-agua>. [Accessed: 11- Jul- 2020].

- [40] W. M. Haynes Editor-in-Chief, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 97th Edition, 2016- 2017.
- [41] "Quartz glass | Synthetic fused silica with optical quality", Pgo-online.com, 2020. [Online]. Available: <https://www.pgo-online.com/intl/quartz-glass.html>. [Accessed: 06-Aug- 2020].
- [42] "Fused Quartz | UV-transparent & heat resistant up to 1000° C", Pgo-online.com, 2020. [Online]. Available: <https://www.pgo-online.com/intl/natural-fused-quartz.html>. [Accessed: 06- Aug- 2020].
- [43] "VYCOR® Code 7913 | Heat resistant 96% silica glass", Pgo-online.com, 2020. [Online]. Available: <https://www.pgo-online.com/intl/vycor.html>. [Accessed: 06- Aug- 2020].
- [44] Electronics.dupont.com, "DuPont TM Kapton ® - Polyimide Film," vol. 6, [Online]. Available: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/products/ei-transformation/documents/DEC-Kapton-general-specs.pdf>.
- [45] Dupont, "Teflon FEP Film Properties Bulletin," pp. 1–4, 2013, [Online]. Available: [https://www.chemours.com/Teflon\\_Industrial/en\\_US/assets/downloads/Chemours\\_Teflon\\_FEP\\_Film\\_Properties\\_Bulletin\\_K26941.pdf](https://www.chemours.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/Chemours_Teflon_FEP_Film_Properties_Bulletin_K26941.pdf).
- [46] Película de plástico de FEP, FILM 304X200X0.025MM| RS Components. [online] Es.rs-online.com. Available at: <https://es.rs-online.com/web/p/películas-de-plastico/5363980/> [Accessed 15 August 2020].
- [47] D. V. Schroeder and J. K. Pribram, "An Introduction to Thermal Physics," American Journal of Physics, vol. 67, no. 12. pp. 405, 1999, doi: 10.1119/1.19116.
- [48] T. De, "Propiedades del agua saturada (líquido-vapor): Tabla de presiones," pp. 1–6, 2012.
- [49] A. R. Naji Meidani and M. Hasan, "Mathematical and physical modelling of bubble growth due to ultrasound," Appl. Math. Model., vol. 28, no. 4, pp. 333–351, 2004, doi: 10.1016/j.apm.2003.10.001.
- [50] J. de M. Medina, "Simulación de mecanismos de ruptura eléctrica en agua" p. 94, 2008. Available: <https://www.sepielectrica.esimez.ipn.mx/tesise/2008/simulacionjuan.pdf>.
- [51] B. Pietruszka, K. Anklam, and M. Heintze, "Plasma-assisted partial oxidation of methane to synthesis gas in a dielectric barrier discharge," Appl. Catal. A Gen., vol. 261, no. 1, pp. 19–24, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2003.10.027.
- [52] P. Patiño, Y. Pérez, and M. Caetano, "Coupling and reforming of methane by means of low pressure radio-frequency plasmas," Fuel, vol. 84, no. 16, pp. 2008–2014, 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2005.05.005.
- [53] M. O. Navarro, "Reformado de metano con transportadores sólidos de oxígeno - chemical-looping reforming-," 2011, [Online]. Available: [http://digital.csic.es/bitstream/10261/63365/1/Reformado de metano...-Tesis.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/63365/1/Reformado%20de%20metano...-Tesis.pdf).
- [54] Roth Arnold, Gérard de Sanaclens and Amsler Joachim. "Técnicas de alta tensión". Pag. 536-543. Barcelona. 1966.

- [55] N. J. Felici, "Blazing a Fiery Trail with the Hounds," *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. 23, no. 4, pp. 497–503, 1988, doi: 10.1109/14.7317.
- [56] A. P. Alkhimov, V. V. Vorobjev, V. F. Klimkin, et al., "Electric discharge propagation in water," (1970).
- [57] S. Thivya, V. Gowri Sree, and M. E. High, "Breakdown Study of Water With Different Conductivities," no. May, pp. 978–93, 2015, [Online]. Available: [http://www.digitalxplore.org/up\\_proc/pdf/149-143254025539-45.pdf](http://www.digitalxplore.org/up_proc/pdf/149-143254025539-45.pdf).
- [58] J. Marcinkoski et al., "Fuel Cell System Cost -2015," *DOE Hydrog. Fuel Cells Progr. Rec. Rec.*, p. 15015, 2015, [Online]. Available: [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/15015\\_fuel\\_cell\\_system\\_cost\\_2015.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/15015_fuel_cell_system_cost_2015.pdf).
- [59] Statista. 2020. *Electricidad: Precio Medio Total España 2010-2020* | Statista. [online] Available at: <<https://es.statista.com/estadisticas/993787/precio-medio-final-de-la-electricidad-en-espana/>> [Accessed 15 September 2020].
- [60] "El agua", *Sebbm.es*, 2020. [Online]. Available: <https://www.sebbm.es/BioROM/contenido/JCorzo/temascompletos/InteraccionesNC/agua/agua.htm#:~:text=En%20cualquier%20caso%20las%20mol%C3%A9culas,unos%205%20kJ%2Fmol%20adicionales>. [Accessed: 08- Sep- 2020].
- [61] Toyota, "2016 Mirai Product Information 2016 Mirai Product Information," *Mirai Prod. Inf.*, pp. 1–3, 2016. , [Online]. Available: [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjCn8rEjbfSAhWJGBQKHf0SDTEQFjAMegQIAxAC&url=http%3A%2F%2Fcms.ipressroom.com.s3.amazonaws.com%2F152%2Ffiles%2F201410%2F2016\\_Toyota\\_Mirai\\_FCV\\_Product\\_Information.pdf&usg=AOvVaw1Nd7NKPTs5jkdHb9rX5bY3](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjCn8rEjbfSAhWJGBQKHf0SDTEQFjAMegQIAxAC&url=http%3A%2F%2Fcms.ipressroom.com.s3.amazonaws.com%2F152%2Ffiles%2F201410%2F2016_Toyota_Mirai_FCV_Product_Information.pdf&usg=AOvVaw1Nd7NKPTs5jkdHb9rX5bY3)
- [62] Toyota, "Outline of the Mirai Key Specifications," *Toyota Mot. Corp.*, no. November, p. 13, 2014, [Online]. Available: <http://newsroom.toyota.co.jp/en/download/4224903>.

## 22. Annex. Rutina desenvolupada en MATLAB.

### 22.1. Potencial intramolecular (Figura 10- Figura 12, Figura 19)

```
%Energia potencial intramolecular enllaç O-H de la molècula d'aigua
% -- Força interna H2O -- Dades equació de Potencial de Morse extret
de [28]
D1=(2*131.14014)/6.02214e23;      % [Kcal/molecula] Energia potencial
intramolecular enllaços molecula d'aigua
D=D1*4184;
D0=-1*(D-(200)*1.98630e-23); % [cm^-1 -->J] 200 cm^-1 es el canvi de
estat fundamental a temp. ambient
ri_Cond_inic_1=95.72-(1/0.0213498)*log(1+sqrt((D0+D)/D));
ri_Cond_inic_2=95.72-(1/0.0213498)*log(1-sqrt((D0+D)/D));

k=0.0213498*1e+12;                % [m^-1] per a la mol·lècula
r0=95.72;                        % [pm] distancia equilibri O-H
intermolecular
ri=r0+1/(k*1e-12)*log(2);          % [pm] distancia força màxima
O-H intermolecular
X_f_max=(ri-r0)*1e-12;            % [m] Desplaçament força màxima

Ep_f_max=-(D) +D*(1-exp(-k*(X_f_max))).^2; %representació punt de
força màxima

r=linspace(70,180,1000);          % [pm] Vector distància O-H
intermolecular
x=(r-r0)*1e-12;                  % [m] Vector desplaçament O-H
intermolecular
Ep=-(D) +D*(1-exp(-k*x)).^2; % [J] Energia potencial intramolecular
enllaç OH

figure(1)
plot(r,Ep,ri,Ep_f_max,'*',r0,-(D),'*',r,0,'-')
grid on
xlabel('r [pm]')
ylabel('E_p [J]');
title('Energia potencial Morse - radi covalent O-H')
legend('Energia potencial total','Punt de força màxima','Punt força
mínima')

figure(4)
% Corba del potencial marcan l'energia en les condicions inicials
D0_vector=D0*ones(1,1000);
plot(r,Ep,r,D0_vector,r0,-(D),'*')
grid on
xlabel('r [pm]')
ylabel('E_p [J]');
xlim([93 99])
ylim([-1.823e-18 -1.816e-18])
title('Energia potencial Morse - radi covalent O-H')
legend('Energia potencial total','Energia potencial a temperatura
ambient','Punt força mínima')

%Representació de la força interna
F_int_max=-(2*D*k*exp(-k*X_f_max))+(2*D*k*exp(-2*k*X_f_max));
F_int=-(2*D*k*exp(-k*x))+(2*D*k*exp(-2*k*x));
```



```
figure(2)
plot(r,F_int,ri,F_int_max,'*',r0,0,'*')
grid on
xlabel('r [pm]')
ylabel('Força intermolecular [N]');
ylim([-2.2e-8 2e-8])
title('Força intramolecular aigua - radi covalent O-H')
legend('Força enllaç','Punt de força màxima','Punt força mínima')

%Energia potencial Morse per a molècula aigua VS moviment harmònic
r=linspace(65,140,1000);
x=(r-r0)*1e-12; % [m] Vector desplaçament O-H
intermolecular
Ep=- (D) +D*(1-exp(-k*x)).^2; % [J] Energia potencial intramolecular
enllaç OH

%Corba harmònica
k1=2*D*k^2; %enlloc de 4*D*k1^2 s'utilitza 2 perq D ja es 2*D1
y=-D+1/2*k1*x.^2;

figure(3)
plot(r,Ep,r,y,ri,Ep_f_max,'*',r0,-(D),'*')
grid on
xlabel('r [pm]')
ylabel('E_p [J]');
title('Energia potencial Morse - radi covalent O-H')
legend('Enllaç molecular','Oscil·lador harmònic','Punt de força
màxima','Punt força mínima')
```

## 22.2. Solució en el domini temporal (Figura 20)

```
% - Freqüència principal
freq_reson=1/(2*pi)*(2*1.8222e-18*(0.0213498*1e+12)^2/2.9752e-
27)^0.5;
freq=5e12; % [Hz] Freqüència senyal
n=4; % [-] Nombre de períodes a estudiar
Amplitud=500e3; % [V] voltatge condensador --> [kV]
d=1e-3; % [m] Distància entre plaques condensador --> [um]

periode=1/freq; % [s] Període senyal
fs = 10e3 * freq; % [Hz] Freqüència de mostreig
ps=1/fs; % [s] Període de mostreig
t_finish= (n*periode);
t = 0: ps : t_finish-ps;

%Massa equivalent extrems enllaç O-H
m=(2*1.6735575*10^-27*16*1.6735575*10^-27)/(2*1.6735575*10^-
27+16*1.6735575*10^-27); %masa de la partícula d'hidrogen monoatòmic
en kg
m=m/2; %massa equivalent de un enllaç O-H
```

```
% Condiciones iniciales de posición i moviment
% -- Alternativa 1 --
r0=(93.5826-95.72)*1e-12;          % [pm] Posició inicial= Increment
longitud enllaç entre àtoms a causa del estat vibracional a la
Temperatura ambient
v0=0;          % [pm/s] Velocitat linal en el punt extrem de la
vibració, per tant, velocitat 0.

x0=[r0,v0]; % Vector de posició i velocitats inicials respectivament.

% Equació diferencial ordinària en la molècula
f=@(t,x) [x(2); F_interna(x(1))/m +
F_condensador(t,freq,Amplitud,d)/m ];

[t,x]=ode113(f,t,x0); % vector x(:,1) elongació en [pm];
                    % vector x(:,2) velocitat en [pm/s];

% -- Representació amd dos eixos utilitzant la funció yyaxis --
%Passar temps a microsegons per representar
t_microsegons=t*1e6;          % Vector de temps [s --> us]
t_ps=t*1e12;          % Vector de temps [s --> ps]
posicio_pm=x(:,1).*1e12;          % Vector posicions [m --> pm]

figure(1)
yyaxis left
plot(t_ps,posicio_pm)
ylabel('Desplaçament respecte r_0 [\rho m]')

yyaxis right
V_cond=Amplitud*sin(2*pi*freq*t+0);
plot(t_ps,V_cond)
ylabel('Voltatge aplicat condensador')

% Add title and x axis label
xlabel('Temps [\rho s]')
title(['Desplaçament àtoms enllaç O-H respecte punt equilibri. Senyal
sinusoidal: ',num2str(Amplitud/1000),' [KV] i freqüència:
',num2str(freq/1e12),' THz; Cond. Inic.: ',num2str(r0*1e12),' [\rho m]
i ',num2str(v0),' [\rho m/s]' ])

u_prueba=V_cond;
%u_prueba=Amplitud*ones(40000,1);
y_prueba=posicio_pm;
```

### 22.3. Solució en el domini temporal (Figura 21- Figura 24)

```
% - Freqüència principal
freq_reson=1/(2*pi)*(2*1.8222e-18*(0.0213498*1e+12)^2/2.9752e-27)^0.5;
freq=0.9*freq_reson;
n=60;          % [-] Nombre de períodes a estudiar
Amplitud=50e3;          % [V] voltatge condensador --> [kV]
d=1e-3;          % [m] Distància entre plaques condensador --> [um]
```

```

periode=1/freq;      % [s] Periode senyal
fs = 1e3 * freq;     % [Hz] Freqüència de mostreig
ps=1/fs;             % [s] Periode de mostreig
t_finish= (n*periode);
t = 0: ps : t_finish-ps;

%Massa equivalent extrems enllaç O-H
m=(2*1.6735575*10^-27*16*1.6735575*10^-27)/(2*1.6735575*10^-
27+16*1.6735575*10^-27); %masa de la partícula d'hidrogen monoatòmic
en kg
m=m/2; %massa equivalent de un enllaç O-H

% Condiciones iniciales de posición i movimiento
% -- Alternativa 1 --
r0=(93.5826-95.72)*1e-12;      % [pm] Posició inicial= Increment
longitud enllaç entre àtoms a causa del estat vibracional a la
Temperatura ambient
r0=0;
v0=0;      % [pm/s] Velocitat linal en el punt extrem de la
vibració, per tant, velocitat 0.

x0=[r0,v0]; % Vector de posició i velocitats inicials respectivament.

% Ecuació diferencial ordinària en la molècula
f=@(t,x) [x(2); F_interna(x(1))/m +
F_condensador(t,freq,Amplitud,d)/m ];

%[t,x]=ode45(f,t,x0);
[t,x]=ode113(f,t,x0);      % vector x(:,1) elongació en [pm];
                           % vector x(:,2) velocitat en [pm/s];

% -- Representació amd dos eixos utilitzant la funció yyaxis --
%Passar temps a microsegons per representar
t_microsegons=t*1e6;      % Vector de temps [s --> us]
t_ps=t*1e12;              % Vector de temps [s --> ps]
posicio_pm=x(:,1).*1e12;   % Vector posicions [m --> pm]

figure(1)
yyaxis left
plot(t_ps,posicio_pm)
ylabel('Desplaçament respecte r_0 [\rhom]')

yyaxis right
V_cond=Amplitud*sin(2*pi*freq*t+0);
plot(t_ps,V_cond)
ylabel('Voltatge aplicat condensador')

% Add title and x axis label
xlabel('Temps [\rhos]')
title(['Desplaçament àtoms enllaç O-H respecte punt equilibri. Senyal
sinusoïdal: ',num2str(Amplitud/1000),' [KV] i freqüència:
',num2str(freq/1e12),' THz; Cond. Inic.: ',num2str(r0*1e12),' [\rhom]
i ',num2str(v0),' [\rhom/s]' ])

u_prueba=V_cond;
%u_prueba=Amplitud*ones(40000,1);
y_prueba=posicio_pm;

```

```
% - utilitzar iddent per aproximar el sistema amb un model (ARX .. )

x1=length(u_prueba)/2;
x2=length(u_prueba);

pE=iddata(y_prueba(1:x1)-mean(y_prueba(1:x1)),u_prueba(1:x1)-
mean(u_prueba(1:x1)),ps); % Dades paraEstimar
pV=iddata(y_prueba(x1+1:x2)-mean(y_prueba(x1+1:x2)),u_prueba(x1+1:x2)-
mean(u_prueba(x1+1:x2)),ps); % Dades paraValidar
ident % --> seleccionar el ficher indetificacio_model_enllaç
```

---

## 22.4. Resposta en el domini de la freqüència (Figura 25)

```
% Freqüència resonància enllaç O-H
freq_reson=1/(2*pi)*(2*1.8222e-18*(0.0213498*1e+12)^2/2.9752e-27)^0.5;
%[Hz]

% Vector frecuencia:
freq1 = logspace(8,10);
freq2 = logspace(10,12);
freq3 = logspace(12,14);
freq4 = logspace(14,16);
freq=[freq1, freq2, freq3, freq4];

n2=length(freq);

d=1e-3; % [m] Distància entre plaques condensador

Amplitud=50e3; % [V] Potencial elèctric màxim de la senyal d'entrada
al condensador

for i=1:n2

    [X_max(i)]=func_model_H2O(freq(i),Amplitud,d);

end

%Representació Camp elèctric rutpura

freq_THz=freq/1e12;
figure(1)
semilogx( freq,X_max)
```

## 22.5. Resposta en el domini de la freqüència (Figura 26)

```
Amplitud=linspace(1e3,1000e3,500);
n1=length(Amplitud)+1;

freq_reson=1/(2*pi)*(2*1.8222e-18*(0.0213498*1e+12)^2/2.9752e-27)^0.5;
M=linspace(0.5,1.2,40);
freq=M.*freq_reson;
n2=length(freq);

d=linspace(200e-6,1000e-6,10);
n3=length(d);

Amplitud_max=zeros(n2,n3);

for i=1:n2
for j=1:n3

    p=0;
    n=1;
    while n<n1 && p==0
        [X_max]=func_model_H2O(freq(i),Amplitud(n),d(j));

        if X_max>1000
            p=1;
            Amplitud_max(i,j)=Amplitud(n);
        else p=0;
        end
        n=n+1;
    end
end
end

%Representació
d_um=d*1e6;
freq_THz=freq/1e12;
Amplitud_max_kV=Amplitud_max./1e3;

[DIST,FREQ]=meshgrid(d_um,freq_THz);
surf(DIST,FREQ,Amplitud_max_kV)
grid on
xlabel('Distància interelectròica [\mu m]')
ylabel('Freqüència [THz]');
zlabel('Potencial elèctric per a ruptura [kV]');
title('Corba de potencial elèctric necessari per a la ruptura del
enllaç OH')
```

## 22.6. Voltatge mínim de ruptura per polarització (Figura 27)

```
% Programa que calcula i interpola per al voltatge mínim requerit per
la dissociació els enllaços O-H intramoleculars en funció de la
% distància entre plaques del condensador

%Vector de distàncies de separació entre plaques del condensador
d=linspace(1e-6, 250e-6, 10000); % [m] Distància entre plaques
condensador [ 40 um - 1 mm]
n=length(d);

%Força intermolecular màxima
r_max=128.18-95.72; % [pm] Desplaçament del enllaç en el que
la força és màxima

% Propietats de l'aigua
% Permittivitat Relativa
er=78.5; %[Adimensional] Constant dielèctrica de l'aigua pura
estat líquid
% Càrrega elèctrica del extrems del dipol de l'aigua
% distancia_int=96*cosd(105/2)+63;
q=6.2e-30/159e-12; % [C]
% Voltatge del condensador de prova per al calcul - serveix per
després extrapolar
V_prova=20e3;

for i=1:n

    %Càlcul força externa
    F_ext=2*q*er*V_prova/d(i); % [N]

    %Càlcul Força interna enllaços intramoleculars -- Dades equació de
    Potencial de Morse
    D1=(2*131.14014)/6.02214e23; %Energia dissociació dissociar 2
    hidrogens i 1 oxigen per cada molecula d'aigua[Kcal/molecula]
    D=D1*4184; %[passa de kcal a J]
    k=0.0213498*1e+12; % [m-1] per a la mol·lècula
    X=r_max;
    F_int=-(2*D*k*exp(-k*X*1e-12))+(2*D*k*exp(-2*k*X*1e-12)); % [N]
    Valor de força interna exercida per l'enllaç en el desplaçament X

    % Interpolació lineal per al voltatge mínim en funció de la
    distància entre plaques
    V_min(i)= abs(F_int) / (F_ext/ V_prova); % [V] Interpolació lineal
    del voltatge necessari per a que F_ext=F_int

end

% Canvi d'unitats
V_min_kV=V_min./ 1000; % [kV]
d_um=d.* 1e6; % [um]

figure(1)
plot(d_um,V_min_kV)
xlabel('Distància entre plaques condensador [\num]')
ylabel('Voltatge minim [kV]')
%title('Voltatge minim condensador per superar la força enllaç H_2O')
```

## 22.7. Funcions internes

### 22.7.1. "Model H2O":

```
function [X_max]=func_model_H2O(freq,Amplitud,d)
% Valors entrada:
% freq: [Hz] Freqüència senyal elèctrica externa
% Amplitud: [V] Voltatge condensador
% d: [m] Distància entre plaques condensador

% Valor sortida:
% X: [pm] valor del desplaçament màxim respecte el punt
d'equilibri enllaç O-H ( positiu si s'allarga)

n=30; % [-] Nombre de períodes a estudiar
periode=1/freq; % [s] Període senyal
fs = 1000 * freq; % [Hz] Freqüència de mostreig
ps=1/fs; % [s] Període de mostreig
t_finish= (n*periode);
t = 0: ps : t_finish-ps;

%Massa equivalent extrems enllaç O-H
m=(2*1.6735575*10^-27*16*1.6735575*10^-27)/(2*1.6735575*10^-
27+16*1.6735575*10^-27); %masa de la partícula d'hidrogen monoatòmic
en kg
m=m/2; %massa equivalent de un enllaç O-H

% Condiciones iniciales de posición i movimiento
% -- Alternativa 1 --
r0=(93.5826-95.72)*1e-12; % [pm] Posició inicial= Increment
longitud enllaç entre àtoms a causa del estat vibracional a la
Temperatura ambient
v0=0; % [pm/s] Velocitat linal en el punt extrem de la
vibració, per tant, velocitat 0.

x0=[r0,v0]; % Vector de posició i velocitats inicials respectivament.

% Equació diferencial ordinària en la molècula
f=@(t,x) [x(2); F_interna(x(1))/m +
F_condensador(t,freq,Amplitud,d)/m ];

%[t,x]=ode45(f,t,x0);
[t,x]=ode113(f,t,x0); % vector x(:,1) elongació en [pm];
% vector x(:,2) velocitat en [pm/s];

% Desplaçament màxim
X_max=max(x(:,1))*1e12;

end
```

### 22.7.2. "Força interna ":

```
function F_int=F_interna(X)
```

```
% Valor entrada: X: [m] valor del desplaçament respecte el punt
d'equilibri enllaç O-H (positiu si s'allarga)
% Valor sortida: F_int: [N] Valor de força interna exercida per
l'enllaç en el desplaçament X

% -- Força interna H2O -- Dades equació de Potencial de Morse
D1=(2*131.14014)/6.02214e23; %Energia dissociació dissociar
2 hidrogens i 1 oxigen per cada molecula d'aigua[Kcal/molecula]
D1=D1/2; % Energia per dissociar un
dels dos enllaços OH
D=D1*4184; %[passa de kcal a J]

% -- Força interna H2O -- Dades equació de Potencial de Morse
extret de [28]
D1=(2*131.14014)/6.02214e23; % [Kcal/molecula] Energia
potencial intramolecular enllaços molecula d'aigua
D=D1*4184/2; % [J/enllaç OH] Energia per
dissociar un dels dos enllaços OH
k=0.0213498*1e+12; % [pm-1] per a la mol·lècula
F_int=-(2*D*k*exp(-k*X))+(2*D*k*exp(-2*k*X)); % [N] Valor de força
interna exercida per l'enllaç en el desplaçament X
end
```

---

### 22.7.3. "Força externa":

```
function F_ext=F_condensador(t,freq,Amplitud,d)
% Valors entrada:
% t: [s] vecotr de temps d'anàlisi.
% freq: [Hz] Freqüència senyal elèctrica externa
% Amplitud: [V] Voltatge condensador
% d: [m] Distància entre plaques condensador

% Valor sortida:
% F_ext: [N] Valor de força externa exercida pel condensador

V_cond=Amplitud*sin(2*pi*freq*t+0); % [V] Potencial elèctric de la
senyal d'entrada al concensador

% Propietats de l'aigua
% Permittivitat Relativa
er=78.5; %[Adimensional] Constant dielèctrica de l'aigua pura
estat líquid
% Càrrega elèctrica del extrems del dipol de l'aigua
r0=95.72; % [pm] distancia equilibri O-
H intermolecular
% distancia_int=96*cosd(105/2)+63;
q=5e-30/(r0*1e-12); % Moment dipolar enllaç O-H = (1.5*3.33)

%Càlcul força externa
F_ext=2*q*er*V_cond/d; % [N]

end
```